Band 153 August 1957 Heft 2

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY OCT '57

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Laboratorium der Stiftung zur Erforschung der spinalen Kinderlähmung und der Multiplen Sklerose, Hamburg-Eppendorf

Drees, Oskar, Beitrag zur biologischen Bestimmung der Sedimentationskonstanten tierpathogener Viren in der „improvisierten" Separationszelle (mit 2 Abbildungen und 3 Tabellen) 97

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Lautsch, W. und R. Wiechert, Über Polydextrine (mit 8 Abbildungen und 3 Tabellen) 103

Aus dem Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg/L.

Kautsky, Hans jun., Die elektrische Zerstäubung von Silicium in Aceton (mit 16 Abbildungen in 18 Einzeldarstellungen und 6 Tabellen) 109

Aus dem Forschungsinstitut der Glanzstoff-Courtaulds GmbH. Köln

Hess, K., R. Steinmann, H. Kiessig und I. Avisiers, Einlagerung von Jod und Thallium in die gitterungeordneten und gittergeordneten Bereiche von Zellulosefasern; ein Beitrag zur Reaktionsweise von Zellulose (mit 23 Abbildungen in 32 Einzeldarstellungen und 19 Tabellen) 128

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Lange, H., Zur Anwendung der Gibbschen Adsorptionsgleichung auf Lösungen grenzflächenaktiver Elektrolyte (mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle) 155

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Hackethal-Draht- und Kabelwerke A.G., Hannover

Hartmann, A., Über die Wechselwirkung zwischen Polyvinylazetat und Weichmachern (mit 11 Abbildungen und 2 Tabellen) 157

From the Chemical Laboratories, Muslim University, Aligarh (India)

Beg, Mirza Aijaz, Studies on the Effect of Non-Electrolytes on the Stability of Copper Ferrocyanide Sol (with 1 figure and 3 tables) 164

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Yadava, Kanhaiya Lal and S. Ghosh, Studies in Colloidal Silicates. Part. II. Conductometric and analytical studies of the formation of silicates of barium and strontium (with 4 tables) 166

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 70 Abbildungen in 86 Einzeldarstellungen und 50 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Yadava, Kanhaiya Lal and S. Ghosh, Studies in Colloidal Silicates. Part III. Conductometric and potentiometric studies of the formation of silicates of chromium (with 3 figures) 168

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Rai, Rama Shanker and Satyeshwar Ghosh, The Composition of Hydrous Stannic Oxide Sol (with 3 figures and 4 tables) 169

From the Department of Applied Chemistry, Calcutta University, Calcutta (India)

Roy, M. M., On the Electrometric Titration of Humic Acid prepared from Coal (with 6 figures and 5 tables) 174

Wissenschaftliche Kurzberichte

Matthaes, W., Über die Sulfidierung der Alkalizellulose 178

Buchbesprechungen 179

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . 185

Referate 186

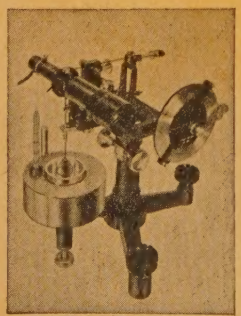
Einführung in die Mikrowellenphysik

Von Prof. Dr. **G. Klages**
Physikalisches Univ.-Institut Mainz
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64)

XI, 279 Seiten mit 135 Abbildungen. 1956.
Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—

Aus dem Inhalt: I. Leitungswellen · II. Hohlrohrwellen · III. Resonanzkreise
IV. Erzeugung und Nachweis · V. Meßgeräte und -methoden
VI. Mikrowellenstrahler · Literatur · Sachregister

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT



Interfacial-Tensiometer
nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a
Gertigstraße 31

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 153 August 1957 Heft 2

Aus dem Laboratorium der Stiftung zur Erforschung der spinalen Kinderlähmung und der Multiplen Sklerose, Hamburg-Eppendorf

Beitrag zur biologischen Bestimmung der Sedimentationskonstanten tierpathogener Viren in der „improvisierten" Separationszelle

Von Oskar Drees

Mit 2 Abbildungen und 3 Tabellen (Eingegangen am 24. Oktober 1956)

Die exakte Bestimmung der Sedimentationskonstanten (S_{20}-Werte) gelöster oder suspendierter Teilchen erfolgt bekanntlich in der Ultrazentrifuge mit Hilfe der Lichtabsorptionsmethode oder refraktometrischer Verfahren (1). Voraussetzung dafür sind reine und ausreichend konzentrierte Präparatlösungen. Beim Studium der physikalisch-chemischen Eigenschaften tierpathogener Viren lassen sich diese Bedingungen, namentlich die letztere, nicht immer erfüllen. In solchen Fällen kann auf Methoden mit biologischer Auswertung zurückgegriffen werden. Die Ergebnisse sind zwar weniger genau als die der optischen Verfahren, liefern aber wertvolle Anhaltspunkte, wenn es gilt, Viren ihren physikalischen Eigenschaften nach in erster Annäherung zu charakterisieren.

Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, weitere Beiträge zur Technik und Auswertung der biologischen S_{20}-Bestimmung bei Viren zu liefern. Anlaß zu diesen Untersuchungen, die ausschließlich methodischen Zielen folgen und deshalb an Virusstämmen durchgeführt wurden, deren Sedimentationskonstanten von früheren Autoren bereits optisch bestimmt wurden, gaben in unserem Laboratorium laufende Versuche, die S_{20}-Werte einiger bislang nicht oder nur wenig untersuchter Virusarten auf biologischem Wege zu ermitteln.

Allgemeines zur Theorie und Praxis biologischer S_{20}-Bestimmungen

Die Methoden der biologischen Bestimmung von Sedimentationskonstanten beruhen auf direkten Konzentrationsmessungen, wobei als Konzentrationsmaßstab bestimmte biologische Aktivitäten, z. B. die Infektiosität oder serologische Eigenschaften, herangezogen werden. Die bislang geübten, im einzelnen mannigfaltig modifizierten Techniken lassen sich auf zwei Grundprinzipien zurückführen:

1. Nach der Zentrifugierung werden der Inhalt der Zentrifugenzelle vorsichtig schichtweise abpipettiert und die einzelnen Proben auf ihre Aktivität hin geprüft. Die gemessenen Aktivitäten trägt man im Koordinatensystem gegen die Schichthöhe auf. Aus dem Verlauf der sich ergebenden Kurve läßt sich die Lage der sedimentierenden Grenzschicht ablesen. Letztere ist analog zu den optischen Verfahren (1) durch den sog. 50%-Punkt gegeben, d. h. jenen Punkt, bei dem die Aktivität gerade halb so groß ist wie in der konzentrierten Lösung unterhalb der Grenzschicht. Die Berechnung der Sedimentationskonstante erfolgt dann wie bei den optischen Messungen nach der Svedbergschen Differentialgleichung

$$s = \frac{dx/dt}{w^2 \cdot x}\,, \qquad [1]$$

worin bedeuten:

x = Abstand der sedimentierenden Grenzschicht vom Drehzentrum,
t = Zentrifugierdauer,
w = Winkelgeschwindigkeit.

s wird in der üblichen Weise (1) auf Wasser von 20° C als Lösungsmittel korrigiert und in Svedberg-(S_{20}-) Einheiten (10^{-13} cm/sec/dyn/g) angegeben.

Auf technische Einzelheiten der eben erwähnten, namentlich von Pickels (4, 5) und Polson (6) ausgearbeiteten und bei Viren (6, 7, 8) verschiedentlich angewandten Methode soll hier nicht näher eingegangen werden.

2. Nach der Zentrifugierung wird der gesamte Überstand der Zentrifugenzelle abgenommen, durchmischt und auf seine Aktivität hin geprüft. Aus der Aktivitätsabnahme im Vergleich zum nicht zentrifugierten Ausgangsmaterial läßt sich dann die Sedimentationskonstante berechnen (siehe weiter unten).

Dieses Prinzip, dem auch die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zuzuordnen sind, wurde erstmalig von Bechhold und Schlesinger (9) angewandt, allerdings in nicht erschütterungsfrei laufenden Laborzentrifugen. Da heute für Sedimentationsstudien im allgemeinen Ultrazentrifugen zur Verfügung stehen, d. h. Apparaturen, die infolge erschütterungsfreiem Lauf, Temperaturkonstanz sowie sektorförmigen und damit der radialen Wanderungsrichtung angepaßten Zellen eine von Konvektionen und anderen Störungen weitgehend freie Sedimentation gestatten, wollen wir auf die von Bechhold und Schlesinger ausgearbeiteten theoretischen Grundlagen hier nicht näher eingehen. Dasselbe gilt für die von Elford und Galloway

(10) eingeführte „inverted capillary method", bei der die Zentrifugation in engen Kapillaren durchgeführt wird, um so Konvektionen möglichst auszuschließen.

Für Versuche in Ultrazentrifugen bleibt, um nach dem unter 2. genannten Prinzip Sedimentationskonstanten bestimmen zu können, die technische Forderung bestehen, daß es weder beim Auslaufen der Zentrifuge noch beim Herausnehmen des Zellinhaltes zu einem Vermischen von Überstand und Sediment kommt. Bei hoher Viruskonzentration wird diese Forderung bereits durch die übliche analytische Zelle der Ultrazentrifuge erfüllt, da – wie Schäfer, Schramm und Traub (11) zeigen konnten – das gelartige Sediment nicht wieder aufgewirbelt wird. Diese Tatsache ist allerdings nur dann von Interesse, wenn mit Hilfe biologischer Methoden optisch bestimmte Sedimentationskonstanten den untersuchten (biologisch aktiven) Substanzen zugeordnet werden sollen. Gilt es aber, im Falle stark verdünnter Lösungen die Sedimentationskonstante der jeweils vorliegenden Substanz allein auf biologischem Wege zu bestimmen, so muß man zu technischen Hilfsmitteln greifen, um die soeben erhobene Forderung erfüllen zu können. Die zur Zeit idealste Lösung stellt die von Tiselius, Pedersen und Svedberg (12) eingeführte „Separationszelle" dar, bei der das Zellvolumen durch eine perforierte, mit hartem Filterpapier zu bedeckende Platte in einen zum Drehzentrum gelegenen inneren und einen äußeren Abschnitt unterteilt ist. Es hat sich gezeigt, daß hierdurch einerseits die freie Sedimentation nicht merklich gestört wird, andererseits ein Vermischen von Überstand (innerer Zellteil) und Sediment (äußerer Zellteil) unterbleibt. Nach Markham (13) läßt sich der durch die Separationszelle erzielbare Effekt auch dadurch erreichen, daß man den Boden der gewöhnlichen sektorförmigen Ultrazentrifugenzelle mit einer doppelten Lage dicken Filterpapiers auslegt. Markham hat dieses Prinzip, das bei Versuchen mit zylindrischen Zentrifugenbechern bereits früher von Schlesinger (14) angewandt wurde, als „improvisierte Separationszelle" bezeichnet.

Zur Berechnung der Sedimentationskonstante aus der Konzentrationsabnahme im Überstand haben Svedberg und Pedersen (1) folgende Gleichung abgeleitet, die sowohl die Inhomogenität des Schwerefeldes in der Zentrifuge als auch die Sektorform der Zentrifugenzelle berücksichtigt:

$$s = -\frac{1}{2 \cdot w^2 \cdot t} \cdot \ln\left[\frac{x_0^2}{x_i^2} - \frac{C_0 \cdot (x_i^2 - x_0^2)}{C_t \cdot x_i^2}\right]. \quad [2]$$

Darin bedeuten:

w = Winkelgeschwindigkeit,
t = Zentrifugendauer,
x_0 = Abstand zwischen Drehzentrum und Meniscus,
x_i = Abstand zwischen Drehzentrum und Zellenboden (bzw. Membran bei Separationszellen),
C_0 = Konzentration des Überstandes von der Zentrifugation,
C_t = Konzentration des Überstandes nach der Zentrifugation.

Ein anderes, auf Untersuchungen von Epstein und Lauffer (15) zurückgehendes Auswerteverfahren wurde von Breese und Briefs (16) bei Sedimentationsstudien mit Coxsackie-Viren angewandt. Unter definierter Drehzahl wird die kürzeste Zentrifugierdauer ermittelt, nach der eine 10fache oder größere Differenz zwischen dem Infektionstiter des Ausgangsmaterials und dem des Überstandes bzw. des inneren Abschnittes der Separationszelle erreicht ist. Für die Berechnung der Sedimentationskonstante benutzten Breese und Briefs folgende Gleichung:

$$s = \frac{\text{pseudo-velocity (cm/sec)}}{\text{centrifugal force (dynes/g)}}, \quad [3a]$$

wobei unter „pseudo-velocity" das Verhältnis zwischen dem Abstand Meniscus → Zellboden (bzw. Membran bei Separationszellen) und der effektiven Zentrifugierdauer zu verstehen ist. Als Zentrifugalkraft wird diejenige eingesetzt, die am Zellboden bzw. an der Membran herrscht. Nach Einsetzen der für Formel [2] verwendeten Symbole lautet Gleichung [3a] somit:

$$s = \frac{(x_i - x_0)/t}{w^2 \cdot x_i}. \quad [3b]$$

Wir werden auf dieses Auswerteverfahren später noch einmal zurückkommen.

Experimenteller Teil

Die folgenden, in der „improvisierten Separationszelle" durchgeführten und nach der von Svedberg und Pedersen (1) angegebenen Formel [2] ausgewerteten Zentrifugationsversuche sollen vornehmlich zwei Fragen beantworten:

1. Mit welcher Genauigkeit – verglichen mit bereits vorliegenden Ergebnissen optischer Messungen – können die Sedimentationskonstanten tierpathogener Viren im Falle stark verdünnter Lösungen auf biologischem Wege mittels der improvisierten Separationszelle bestimmt werden?

2. Kann die Separationszelle bei biologischen S_{20}-Bestimmungen durch die „improvisierte Separationszelle" ersetzt werden?

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir einen Stamm vom Typ II des Poliomyelitis-Virus und einen Stamm des Enzephalomyokarditis(EMC)-Virus der Maus. Die Sedimentationskonstanten beider Erreger wurden von anderen Autoren bereits optisch mit Hilfe der Lichtabsorptionsmethode bestimmt. Für das EMC-Virus fanden Weil u. a. (17) S_{20}-Werte zwischen 148 und 159. Die Sedimentationskonstante des Poliomyelitis-Virus (Stamm MEF_1) wurde von Schwerdt und Schaffer (18) zu $S_{20} = 154$ ermittelt.

Material und Methoden

a) Virusstämme

Für unsere Versuche verwendeten wir einen Stamm des EMC-Virus, der uns freundlicherweise von Herrn Dr. R. Gönnert (Farbenfabriken Bayer, Elberfeld) überlassen wurde, und den Stamm Lansing POLIO AM 14 KLM 87 der American Type Culture Collection (Washington).

b) Materialgewinnung

Das Versuchsmaterial entnahmen wir bei Tiefkühlung aufbewahrten Stammsuspensionen, die wie folgt hergestellt waren:

EMC-Virus: Die Gehirne intramuskulär infizierter, an Lähmungserscheinungen erkrankter Mäuse wurden 1:10 mit destilliertem Wasser verdünnt und im elektrischen Homogenisator (Modell Bühler) homogenisiert.

Lansing-Virus: Das Ausgangsmaterial der American Type Culture Collection wurde zunächst über junge Rhesusaffen und anschließend mehrmals über Affennierenkulturen passiert. Das virushaltige Nährmedium der 6. Gewebekulturpassage diente als Virus-Stammsuspension.

Für die Sedimentationsversuche wurden die bei — 60° C aufbewahrten Stammsuspensionen bei 4° C aufgetaut, 1:100 mit Phosphatpuffer nach Sörensen (p_H 7,4) weiterverdünnt und durch 10 Min. langes Zentrifugieren bei 12000 U./Min. von Gewebs- bzw. Zellfragmenten befreit.

c) Biologische Tests

Die Viruskonzentrationen wurden an Hand der Infektiosität gemessen. Als Maßstab dienten die Infektionstiter (ID_{50}-Werte), d. h. jene Virusverdünnungen, deren Verimpfen die Infektion in 50% der Fälle angehen läßt.

Für die Infektionstiterbestimmungen wurden aus den Virussuspensionen logarithmische Verdünnungsreihen (log des Verdünnungsfaktors = 1) in phosphatgepufferter Kochsalzlösung (p_H 7,4) hergestellt. Die einzelnen Verdünnungsstufen verimpften wir bei den Versuchen mit dem EMC-Virus zu je 0,2 cm³ intramuskulär auf weiße Mäuse von etwa 15 g Lebendgewicht, im Falle des Lansing-Virus zu 0,1 cm³ auf Affennierenkulturen. Pro Verdünnung wurden jeweils 6 Mäuse bzw. 4 Gewebekulturröhrchen infiziert. Aus dem Angehen der Infektion (Lähmungserscheinungen bei Mäusen, zytopathogene Effekte bei Gewebekulturen) berechneten wir die ID_{50}-Werte nach Reed und Muench (19).

d) Gewebekulturtechnik

Wir verwendeten aus trypsinierten Affennieren (20) gezüchtete Epithelzellenkulturen. Die Kultivation erfolgte in Röhrchen, die mit 1,9 cm³ Nährflüssigkeit beschickt waren. Als Nährmedium diente TMC 199 nach Parker (21). Die Kulturen wurden mikroskopisch auf zytopathogene Effekte hin kontrolliert.

e) Ultrazentrifugierung

Die Sedimentationsversuche führten wir im analytischen Rotor der luftgetriebenen Phywe-Ultrazentrifuge bei 30000 U./Min. durch. Um ein Aufwirbeln des sedimentierten Virus zu verhindern, wurde der Boden der sektorförmigen Zelle (Zellänge = 15 mm, Zelldicke = 12 mm) mit einer doppelten Lage dicken Filterpapieres ausgelegt. Das Herausnehmen des Überstandes erfolgte mittels einer kapillar ausgezogenen Pipette, die an einem Stativ mit Rändelschraube befestigt war und erschütterungsfrei bis auf 1 mm oberhalb des Bodens in die Zelle eingeführt werden konnte.

Während der Zentrifugation wurde die Temperatur des Rotors durch zirkulierende Kältesole mit zwischengeschaltetem Ultrathermostaten (Modell Höppler) auf etwa 15° C begrenzt. Bei entsprechender Vorkühlung des Rotors und der Zentrifugenkammer betrugen die Temperaturschwankungen von Beginn bis Ende eines Laufes höchstens ± 0,5° C.

Die Abstände des Meniscus und des Zellenbodens (= obere Grenze der Filterpapierlage) vom Drehzentrum wurden jeweils optisch bestimmt.

Ergebnisse

Da die Genauigkeit biologischer S_{20}-Bestimmungen außer von der Zentrifugiertechnik in hohem Maße von der Güte des biologischen Tests abhängt, haben wir – um die Ergebnisse der Sedimentationsversuche besser beurteilen zu können – zunächst wiederholte Virustitrationen mit jeweils demselben Ausgangsmaterial durchgeführt. Die in Tab. 1 zusammengestellten Einzelbefunde lassen zwar infolge der geringen Versuchszahl[1]) keine Fehlerberechnungen zu, zeigen aber, daß die ID_{50}-Werte beider Titrationstypen etwa im Bereich des Wertes log 0,5 streuen. Welchen Einfluß dieses unvermeidliche Schwanken der Infektionstiter auf die Exaktheit der S_{20}-Bestimmung ausübt, soll erst weiter unten erörtert werden.

Tabelle 1
Streuung bei Infektionstiterbestimmungen

Vers. Nr.	neg. log. ID_{20}	
	EMC-Virus	Lansing-Virus
1	7,5	7,0
2	7,8	6,7
3	7,3	7,0
4	7,5	6,7
5	7,8	7,3
6	7,4	7,2
7	7,3	—
8	7,5	—

Die Ergebnisse der Zentrifugierversuche haben wir, um einen generellen Einblick in den Sedimentationsvorgang zu gewinnen, in Abb. 1 nach folgendem Prinzip dargestellt: Auf der Abszisse sind die Zentrifugierzeiten[2]) linear, auf der Ordinate die relativen Viruskonzentrationen[3]) logarithmisch abgetragen. In dieses Koordinatensystem sind die experimentell gefundenen Viruskonzentrationen als Punkte (EMC-Virus) bzw. Kreuze (Lansing-Virus) eingezeichnet. Die dargestellte Kurve ist theoretischer Art und dient vergleichenden Zwecken. Sie wurde aus Gleichung [2] für eine Sedimentationskonstante von S_{20} = 154 errechnet und auf die vorliegenden Versuchsbedingungen (15° C mittlere Versuchstemperatur, m/15 Phosphatpuffer p_H 7,4 als Lösungsmittel) korrigiert. Der Abstand zwischen Drehzentrum und Meniscus wurde mit 5,9 cm, der zwischen Drehzentrum und Zellenboden mit 7,2 cm eingesetzt. Diese Zahlen stellen Mittelwerte der bei den ein-

[1]) Da jede Einzeltitration 30 Mäuse bzw. 20 Gewebekulturröhrchen erforderte, die vorliegenden Untersuchungen einschließlich orientierender Vorversuche deshalb über 1000 Tiere und 400 Kulturen benötigten, ließ sich eine Erhöhung der Versuchszahl allein aus wirtschaftlichen Gründen nicht vertreten.

[2]) Die Werte der relativen Viruskonzentration wurden auf das nicht zentrifugierte Ausgangsmaterial (= 100%) bezogen.

[3]) Anlaufzeiten (etwa 4 Min.) und Bremszeiten (etwa 3 Min.) wurden wegen ihrer Kürze im Vergleich zur Gesamtzentrifugierdauer vernachlässigt.

zelnen Experimenten um Bruchteile vom mm schwankenden Abstände dar.

Berücksichtigt man die oben aufgezeigten Titerstreuungen, so lassen sich die in Abb. 1 dargestellten Versuchsergebnisse dahin zu-

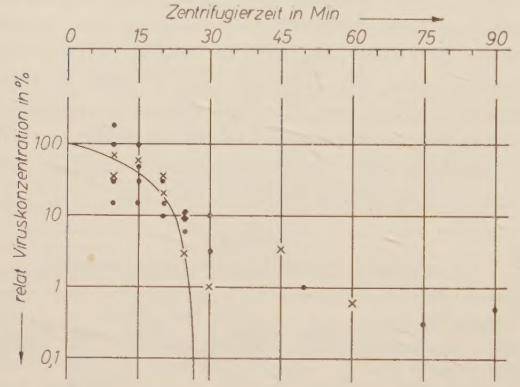


Abb. 1. Konzentrationsdiagramm für die Versuchsbedingungen: 30000 U./Min., 15° C Versuchstemperatur, m/15 Phosphatpuffer (p_H 7,4) als Lösungsmittel
— = theoretische Kurve für $S_{20} = 154$,
· = Versuche mit dem ECM-Virus,
× = Versuche mit dem Lansing-Virus

sammenfassen, daß die theoretisch errechneten und die experimentell gefundenen Viruskonzentrationen bis zu dem Zeitpunkt, da eine Konzentrationsabnahme um etwa 90% im Vergleich zum Ausgangsmaterial erreicht ist, annähernd übereinstimmen. Die gemessenen Aktivitäten verteilen sich beiderseits der theoretischen Kurve und geben im Mittel deren Verlauf wieder. Nach längeren Zentrifugierzeiten – andeutungsweise bei 25 Min. beginnend – kommt es jedoch zu merklichen Abweichungen in dem Sinne, daß im Überstand der Zentrifugenzelle entgegen der theoretischen Voraussage weiterhin erhebliche Virusaktivitäten nachgewiesen werden können. Mit anderen Worten: Die im halblogarithmischen System steil abfallende Konzentrationskurve geht in einen schwach geneigten, fast parallel zur Abszisse auslaufenden Abschnitt über.

Die letztgenannte Erscheinung veranlaßte uns zu Kontrollversuchen, die klären sollten, ob in den Virussuspensionen u. U. infektiöse Teilchen mit kleineren S_{20}-Werten vorliegen. Zu diesem Zweck wurden die nach einer Versuchsdauer von 60 Min. immer noch infektiösen Überstände gesammelt und ein zweites Mal unter gleichen Bedingungen zu gestaffelten Zeiten zentrifugiert. Die so gewonnenen Konzentrationsdiagramme lieferten prinzipiell das gleiche Bild wie Abb. 1. Eine heterogene Größenverteilung des infektiösen Prinzips scheidet somit als Ursache für den zunehmend parallel zur Abszisse auslaufenden Abschnitt der Konzentrationskurve aus. Offenbar enthalten die abpipettierten Überstände stets gewisse „Restaktivitäten", die zwar im Verhältnis zum Infektionsvermögen des Ausgangsmaterials klein, absolut betrachtet jedoch erheblich sind. Wir wollen dahingestellt lassen, welche Faktoren (z. B. geringfügiges Aufwirbeln von bereits sedimentiertem Virus, Anhaften von Virus an den Zellwänden usw.) dafür im einzelnen verantwortlich zu machen sind, und für unsere weiteren Betrachtungen jene Kurven, die durch experimentell ermittelte Punkte der Abb. 1 angedeutet werden, als charakteristisch für die Konzentrationsabnahme im Überstand der „improvisierten Separationszelle" hinnehmen (siehe auch Diskussion).

In den Tabellen 2 und 3 sind die genauen Daten aller Einzelversuche und die sich daraus nach Gleichung [2] ergebenden Sedimentationskonstanten aufgeführt. Bei den Berechnungen wurden die Rotortemperaturen und die jeweiligen Abstände des Meniskus bzw. des Zellenbodens vom Drehzentrum exakt berücksichtigt, die Anlauf- und Bremszeiten dagegen vernachlässigt. Für die Korrektur der nach Gleichung [2] erhaltenen S-Werte auf S_{20}-Werte haben wir das partielle

Tabelle 2

Ergebnisse der Sedimentationsversuche mit dem EMC-Virus. (v = Infektionstiter des Ausgangsmaterials, n = Titer im Überstand der Zelle nach der Zentrifugation).

Zentrifugierdauer in sec.	Vers.	— log ID_{50} v	— log ID_{50} n	log Titerdifferenz	C_t/C_0	S_{20}
600	1	7,8	7,0	0,8	0,16	329
	2	7,3	6,8	0,5	0,32	263
	3	7,5	7,5	0,0	—	—
900	4	7,3	6,5	0,8	0,16	224
	5	7,5	7,0	0,5	0,32	162
	6	7,3	7,0	0,3	0,50	108
1200	7	7,5	6,5	1,0	0,1	183
	8	7,8	7,0	0,8	0,16	164
	9	7,5	7,0	0,5	0,32	137
1500	10	7,5	6,3	1,2	0,06	149
	11	7,5	6,5	1,0	0,10	146
	12	7,3	6,3	1,0	0,10	133
1800	13	7,5	6,0	1,5	0,03	126
	14	7,5	6,5	1,0	0,10	119
3000	15	7,5	5,5	2,0	0,01	79
4500	16	7,5	5,0	2,5	0,003	< 50
5400	17	7,3	5,0	2,3	0,005	< 50
Mittelwert aus den Versuchen 7 bis 12						152

Tabelle 3

Ergebnisse der Sedimentationsversuche mit einem Stamm von Typ II (Lansing) des Poliomyelitis-Virus. (v = Infektionstiter des Ausgangsmaterials, n = Titer im Überstand der Zelle nach der Zentrifugation).

Zentrifugierdauer in sec.	Vers.	— log ID_{50} v	n	log Titerdifferenz	C_t/C_0	S_{20}
600	1	6,5	6,0	0,5	0,32	242
	2	6,7	6,5	0,2	0,63	128
900	3	7,0	6,7	0,3	0,50	114
1200	4	6,7	6,0	0,7	0,20	155
	5	6,5	6,0	0,5	0,32	134
1500	6	6,5	5,5	1,0	0,10	130
	7	6,5	5,0	1,5	0,03	152
1800	8	7,0	5,0	2,0	0,01	138
2700	9	6,5	5,0	1,5	0,03	82
3600	10	7,0	4,7	2,3	0,005	< 50
Mittelwert aus den Versuchen 4 bis 8						143

spezifische Volumen des Virus zu $V_{20} = 0{,}749$ angenommen[4]).

Insgesamt betrachtet zeigen die Ergebnisse der Tab. 2 und 3, daß die Versuche im Bereich einer durchschnittlichen Aktivitätsabnahme von etwa 70–90% die besten Resultate liefern. Die daraus errechneten S_{20}-Werte streuen zwar beträchtlich, stimmen aber – jedenfalls vom Standpunkt biologischer Methoden gesehen – befriedigend mit den Befunden optischer Messungen überein. Die Auswertung von Experimenten mit einer durchschnittlichen Konzentrationsabnahme unterhalb 70% führt zu einer selbst für biologische Ansprüche kaum mehr annehmbaren Streuung der Sedimentationskonstanten. Ursache dafür ist in erster Linie die Tatsache, daß sich die unvermeidlichen Titerschwankungen mit kleiner werdendem Verhältnis C_t/C_0 naturgemäß zunehmend stärker auswirken. Bei längerer Zentrifugierdauer durchgeführte, d. h. Aktivitätsabnahmen von mehr als 90% liefernde Versuche ergeben infolge der oben erwähnten „Restaktivitäten" zu kleine S_{20}-Werte. Zur besseren Anschauung haben wir diese Beziehungen zwischen der Zentrifugierdauer und der Zuverlässigkeit errechneter Sedimentationskonstanten in Abb. 2 noch einmal graphisch dargestellt.

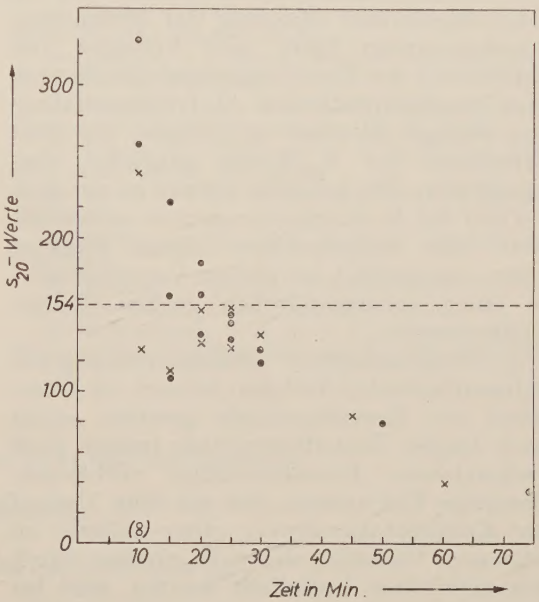


Abb. 2. Streuung der errechneten S_{20}-Werte in Abhängigkeit von der Versuchsdauer
· = EMC-Virus × = Lansing-Virus
Durch die eingeklammerten Punkte sollen zwei Meßergebnisse angedeutet werden, bei denen keine Aktivitätsabnahmen zu verzeichnen waren

Abschließend sei vermerkt, daß bei Versuchen ohne Filtrierpapiereinlage bedeutend geringere Konzentrationsabnahmen gemessen wurden und die errechneten S_{20}-Werte im Vergleich zu den vorliegenden Ergebnissen optischer Beobachtungen viel zu klein ausfielen. Das gleiche Bild ergab sich, wenn während der Zentrifugation plötzliche Temperatursprünge oder größere Temperaturschwankungen auftraten.

Diskussion der Ergebnisse

Nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen lassen sich die Sedimentationskonstanten tierpathogener Viren aus der Aktivitätsabnahme im Überstand der „improvisierten Separationszelle" mit befriedigender Genauigkeit bestimmen, wenn folgende Punkte beachtet werden:

1. Es muß eine ausreichende, bei gestaffelten Zentrifugierzeiten durchgeführte Versuchszahl vorliegen, aus der sich ein Konzentrationsdiagramm, d. h. eine kurvenmäßige Beziehung zwischen der Versuchszeit und den

[4]) Die Korrektur erfolgte in der üblichen Weise (1) nach der Gleichung

$$S_{20} = S \cdot \frac{\eta^0 t}{\eta^0_{20}} \cdot \frac{\eta t}{\eta^0 t} \cdot \frac{1 - V_{20}\,\varrho^0_{20}}{1 - V_t\,\varrho t},$$

worin bedeuten:
ηt = Viskosität des Lösungsmittels (Puffer) bei t°C,
η^0_{20} = Viskosität des Wassers bei 20°C,
$\eta^0 t$ = Viskosität des Wassers bei t°C,
V_{20} = partielles spezifisches Volumen des Virus bei 20°C,
V_t = partielles spezifisches Volumen des Virus bei t°C,
ϱt = Dichte des Lösungsmittels (Puffer) bei t°C,
ϱ^0_{20} = Dichte von Wasser bei 20°C.

Virusaktivitäten im Überstand der Zelle, darstellen läßt.

2. Da sich die begrenzte Güte biologischer Testverfahren bei geringen Aktivitätsabnahmen zunehmend stärker auswirkt und zu einer erheblichen Streuung der Sedimentationskonstanten führt, sind Versuche, die hinsichtlich der Zentrifugierdauer im Bereich einer durchschnittlichen Aktivitätsabnahme von weniger als etwa 70% liegen, von dem Berechnen der S_{20}-Werte möglichst auszuschließen. Die kritische Grenze ist aus dem Verlauf der Konzentrationskurve zu bestimmen. Ein Nichtbeachten dieses Punktes kann – namentlich bei kleiner Versuchszahl – zu einer außergewöhnlich großen Fehlerquelle werden.

3. Trotz homogener Größenverteilung der sedimentierenden Teilchen können im Überstand der Zentrifugenzelle gewisse, selbst nach langen Zentrifugierzeiten immer noch nachweisbare „Restaktivitäten" verbleiben. Derartige Phänomene sind aus dem Verlauf der Konzentrationskurve ohne weiteres zu erkennen. Versuche, deren Ergebnisse durch Restaktivitäten beeinflußt werden, sind bei Konzentrationsabnahmen von 90% und mehr zu erwarten. Sie liefern naturgemäß zu kleine Sedimentationskonstanten und müssen von einer Auswertung ausgeschlossen werden.

Verglichen mit biologischen S_{20}-Bestimmungen in der klassischen Separationszelle (16, 22) birgt das Prinzip der „improvisierten Separationszelle" keine nennenswerten Nachteile in sich. Namentlich die von Breese und Briefs (16) mitgeteilten Untersuchungen lassen erkennen, daß Sedimentationsversuche mit der klassischen Separationszelle Konzentrationskurven liefern, die derjenigen unserer Experimente weitgehend ähneln. Auch die Streuung der aus den einzelnen Versuchen errechneten S_{20}-Werte bewegt sich in annähernd gleichen Grenzen.

Abschließend sei noch einmal auf die eingangs erwähnten Auswerteverfahren zurückgekommen. Die von Svedberg und Pedersen (1) abgeleitete Formel [2] liefert gegenüber den von Breese und Briefs angewendeten Verfahren der „pseudo-velocity measurement" die mathematisch exakteren Werte und bietet außerdem – zunächst theoretisch betrachtet – den Vorteil, bei verschieden hohen Konzentrationsabnahmen anwendbar zu sein. Der zuletzt erwähnte Gesichtspunkt wird jedoch dadurch weitgehend eingeschränkt, daß praktisch infolge der üblichen Streuungen beim Messen von Virusaktivitäten sowie dem Phänomen der „Restaktivitäten" nur Versuche im Bereich einer durchschnittlichen Aktivitätsabnahme von etwa 70 bis 90% ausgewertet werden können. Da die Infektionstiterschwankungen selbst beim Beachten dieses Gesichtspunktes immer noch eine erhebliche Fehlerbreite der errechneten S_{20}-Werte verursachen, verliert auch die mathematische Exaktheit ihren Sinn. Sofern die Güte des biologischen Tests begrenzt ist – und es trifft dies vorerst für fast alle Arten der biologischen Aktivitätsmessungen bei Viren zu –, dürfte es daher für die Exaktheit der biologischen Bestimmung der Sedimentationskonstanten bei Viren letzthin gleichgültig bleiben, ob die S_{20}-Werte nach Gleichung [2] oder nach dem Prinzip der „pseudo-velocity measurement" errechnet werden.

Dem Verein zur Förderung der Erforschung und Bekämpfung der spinalen Kinderlähmung, Bielefeld, möchten wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen für die großzügige Bereitstellung der Phywe-Ultrazentrifuge.

Zusammenfassung

Es wird über experimentelle Beiträge zur biologischen Bestimmung der Sedimentationskonstanten tierpathogener Viren mit Hilfe der „improvisierten Separationszelle" berichtet. Unter „improvisierter Separationszelle" ist eine sektorförmige Ultrazentrifugenzelle zu verstehen, deren Boden zur Trennung von Überstand und Sediment mit einer doppelten Lage Filtrierpapier ausgelegt ist.

Sedimentationsversuche mit dem Enzephalomyokarditis-Virus der Maus und einem Stamm vom Typ II des Poliomyelitis-Virus ergaben, daß die nach gestaffelten Zentrifugierzeiten gemessenen Aktivitätsabnahmen im Überstand der Zelle zunächst der theoretischen Voraussage entsprechen. Bei längeren Versuchszeiten treten jedoch Abweichungen in dem Sinne auf, daß stets gewisse „Restaktivitäten" nachzuweisen sind.

Durch sukzessive Zentrifugation konnte gezeigt werden, daß diese „Restaktivitäten" nicht auf eine heterogene Größenverteilung des infektiösen Prinzips zurückzuführen sind. Als Ursache werden methodisch bedingte, im einzelnen jedoch nicht näher analysierte Faktoren angenommen.

Berücksichtigt man dieses Phänomen der „Restaktivitäten" und außerdem die Tatsache, daß die Streuungen beim Messen der biologischen Aktivitäten einen um so größeren Einfluß auf die mathematische Auswertung der Ergebnisse ausüben, je geringer die Aktivitätsabnahme ist, dann lassen sich die Sedimentationskonstanten von Viren aus der Konzentrationsabnahme im Überstand der „improvisierten Separationszelle" näherungsweise bestimmen.

Modellversuche ergaben für das EMC-Virus Sedimentationskonstanten zwischen 133 und 183 S (Mittelwert = 152 S), für einen Lansing-Stamm des Poliomyelitisvirus solche zwischen 134 und 155 S (Mittelwert = 143 S). Die Mittelwerte stimmen überraschend gut mit bereits vorliegenden Ergebnissen optischer Messungen überein.

In der abschließenden Diskussion wird festgestellt, daß bei biologischen S_{20}-Bestimmungen mit der „improvisierten Separationszelle" etwa gleich gute Ergebnisse wie mit der klassischen Separationszelle erzielt werden können.

Schrifttum

1) Svedberg, T. und K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge (Dresden und Leipzig 1940).
2) Drees, O., erscheint demnächst in Z. Naturforschg.
3) Drees, O. und B. v. Kerekjarto (noch unveröffentlicht.)
4) Hughes, T. P., E. G. Pickels and F. L. Horsfall, J. Exp. Med. **67**, 941 (1938).
5) Pickels, E. G., J. Gen. Physiol. **26**, 341 (1943).
6) Polson, A. and A. M. Linder, Biochim. Biophys. Acta **11**, 199 (1953).
7) Polson, A. and G. Selzer, Biochim. Biophys. Acta **15**, 251 (1954).
8) Polson, A. and T. Madsen, Biochim. Biophys. Acta **14**, 366 (1954).
9) Bechhold, H. und M. Schlesinger, Biochem. Z. **236**, 387 (1931).
10) Elford, W. J. and I. A. Galloway, Brit. J. Exp. Pathol. **18**, 155 (1937).
11) Schäfer, W., G. Schramm und E. Traub, Z. Naturforschg. **4b**, 157 (1949).
12) Tiselius, A., K. O. Pedersen und T. Svedberg, Nature **140**, 848 (1937).
13) Markham, R., Some Physico-chemical Studies on Viruses. In: Progress in Biophysics and Biophysical Chemistry (London 1953).
14) Schlesinger, M., Kolloid-Z. **67**, 135 (1934).
15) Epstein, H. T. and M. A. Laufer, Arch. Biochem. Biophys. **36**, 371 (1952).
16) Breese, S. S. and A. Briefs, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **83**, 119, (1953).
17) Weil, M. L., J. Warren, S. S. Breese, S. B. Russ und H. Jeffries, J. Bacter. **63**, 99 (1952).
18) Schwerdt, C. E. und F. L. Schaffer, Ann. N.Y. Acad. Sci. **61**, 740 (1955).
19) Reed, L. J. and H. Muench, Amer. J. Hyg. **27**, 493 (1938).
20) Dulbecco, R. and M. Vogt, J. Exp. Med. **99**, 167 (1954).
21) Morgan, J. F., H. J. Morton and R. C. Parker, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **73**, 1 (1950).
22) Hillemann, M. R., A. J. Tousimis and J. H. Werner, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med. **89**, 587 (1955).

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Über Polydextrine (1)

Von W. Lautsch und R. Wiechert (2)

Mit 8 Abbildungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 2. November 1956)

In einer Reihe von Arbeiten haben wir auf spektrophotometrischem (3) und polarographischem (4) Wege, sowie auf Grund des Verhaltens im Zentrifugalfeld (5) den Nachweis geführt, daß Eiweißkörper, Enzyme, synthetische Polypeptide, sowie unsere Fermentmodelle zur Bildung von Einschlußsystemen bzw. Einschlußverbindungen in Lösung befähigt sind, und daß die katalytischen Eigenschaften unserer Fermentmodelle u. a. auf Zwischenstoffwirkungen (6) zwischen der makromolekularen Trägermolekel und der prosthetischen Gruppe bzw. dem Substrat beruhen.

Dies führte zur Einteilung makromolekularer Einschlußsysteme in Ketteneinschlußsysteme, für welche eine unspezifische, konzentrationsabhängige Einschließung der Gastmoleküle charakteristisch ist (Albumin-Typ), ferner in Ring- bzw. Netz- oder Schichteinschlußsysteme, d. h. spezifische, weitgehend konzentrationsunabhängige Einschlußsysteme mit vorgebildeten zyklischen Bereichen bzw. mit durch Faltung von Peptidketten entstandenen Netz- oder Schichtstrukturen (Globin-Typ), sowie schließlich in Assoziat-Einschlußsysteme, für welche die Assoziation von zwei oder mehreren Molekülen kennzeichnend ist (Insulin-Typ).

Wegen seiner Spezifität kommt dem Globin-Typ besonderes Interesse zu. Da man jedoch bis heute keine Aussage machen kann über den Aufbau und insbesondere über die räumliche Struktur dieser überwiegend spezifischen Einschlußbereiche in natürlichen Eiweißkörpern, Fermenten usw., haben wir uns dem Aufbau von makromolekularen Verbindungen mit genau bekannten Einschlußbezirken zugewendet, und zwar sowohl aus Einschlußbildnern natürlichen Ursprungs (7) (Cyclodextrinen), wie auch aus auf synthetischem Wege zugänglichen, hochgliedrigen Peptiden vom Cyclopeptid- und Disulfid-Typ (8).

Von den cyclischen Disulfiden wurden inzwischen die Synthesen der Cysteinylpolyglycylcysteine mit dem 20- (8), 23- und 26-gliedrigen Ring (9) abgeschlossen.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese und die Eigenschaften von Polydextrinen, wie sie durch Vernetzung des Heptamino-β-cyclodextrins erhalten werden. Über die Vorstudien zu dieser Arbeit – der Gewinnung der Tosyl- und Mesylderivate des α- und β-Dextrins – haben wir kürzlich an dieser Stelle berichtet (7).

Da die Cyclodextrine sich mit Diisocyanaten nicht umsetzen ließen (7), wandten wir uns der Synthese des Heptamino-β-cyclodextrins zu (Formel S. 104).

Wir konnten durch Behandlung mit methylalkoholischem Ammoniak bei 70° die Tosylreste quantitativ gegen die Aminogruppen austauschen; das in Wasser schwer lösliche, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Heptamin lieferte eine wohl kristallisierte Acetylverbindung [Hepta-(6-acetylamino-2,3-acetyl)-cycloheptaglucan (α-1,4)].

Das Hepta-(6-amino)-cycloheptaglucan (α-1,4) lieferte beim Erhitzen mit der Bisulfitverbindung (10) des Hexamethylendiiso-

Cycloheptaglucan(α-1,4)
$[\alpha]_D^{20}$ in H_2O (1%) = + 158° ± 2

↓ *p*-Toluolsulfochlorid

Hepta-(6-tosyl-2,3-acetyl)-cycloheptaglucan(α-1,4)
$[\alpha]_D^{20}$ in $CHCl_3$ (1%) = + 95° ± 2 Z.P. 160° C Ndl.
← Acet-Anh.

Hepta-(6-tosyl)-cycloheptaglucan(α-1,4)
$[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform (1%) = + 105° ± 2 Z.P. 170° C Ndl.

↓ NH_3

Hepta-(6-acetylamino-2,3-acetyl)-cyclohepta-glucan(α-1,4)
$[\alpha]_D^{20}$ in $CHCl_3$ (1%) = + 96° ± 2 Z.P. 183° C Ndl.
← Acet-Anh.

Hepta-(6-amino)-cycloheptaglucan(α-1,4)

↓ Hexamethylen-Diisocyanat-Bisulfitverbdg.

Poly-[hepta-(trimethylenharnstoff)-β-cyclodextrin]
„Poly-β-Dextrin"

cyanats (11) bei der Wahl des geeigneten Molverhältnisses (s. u.) das Poly-[hepta-(trimethylenharnstoff)-β-cyclodextrin], dessen schematisches Strukturbild Abb. 1 und dessen Kalottenmodell Abb. 2 zeigen.

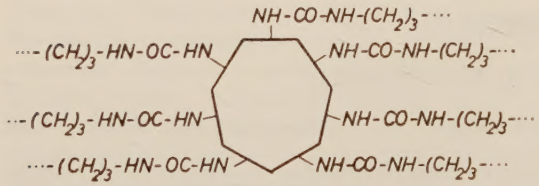


Abb. 1. Strukturbild

Einblick in den Aufbau des hochmolekularen Dextrins gewinnt man durch Hydrolyse: In 50%iger Schwefelsäure läßt sich das Polydextrin bei 65°/3 Std. in Heptamino-β-dextrin und Hexamethylendiamin aufspalten, ohne daß eine Spaltung des zyklischen Dextrinringes erfolgt, wie man Tab. 1 entnimmt.

Tabelle 1

Art der Behandlung	$[\alpha]_D^{20}$
3 Std. mit 50%iger H_2SO_4 bei 65°	+ 125,5°
100 Std. mit 50%iger H_2SO_4 bei Zimmertemperatur	+ 124,2°
Lösen in 20%iger H_2SO_4 und sofortige Messung (entspr. der Meßkonzentration)	+ 123,7°
3 Std. mit 50%iger H_2SO_4 bei 65°; Molverhältnisse Amino-β-dextrin: Hexamethylendiamin 1:4 u. 1:8	+ 124,8°

Ein Vergleich der spezifischen Drehungen zeigt, daß eine nennenswerte Aufspaltung des Cyclodextrinringes unter den Hydrolysebedingungen nicht erfolgt, und daß das bei der Hydrolyse entstehende Hexamethylendiamin keinen Einfluß auf den Drehwert des Amino-β-dextrins ausübt, denn ein Zusatz

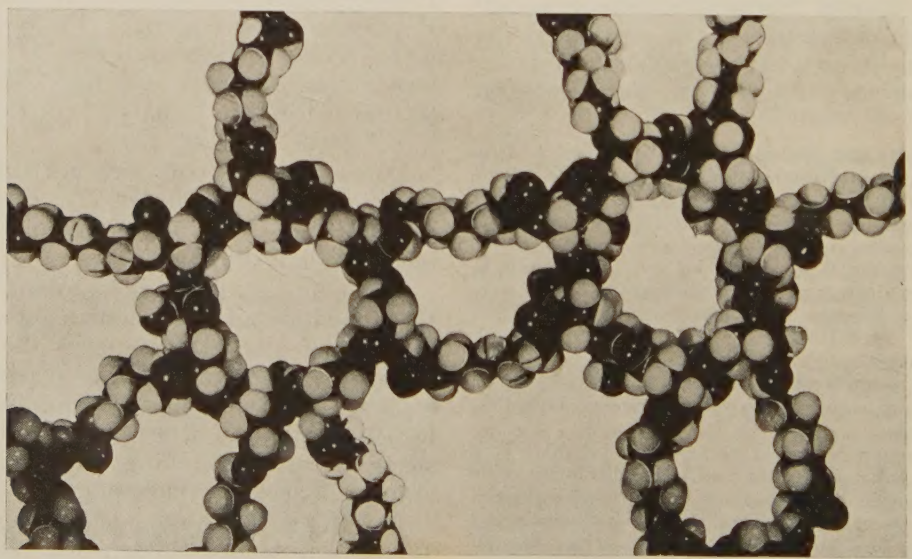


Abb. 2. Kalottenmodell

on Hexamethylendiamin in den Molverältnissen 1:4 bis 1:8 bewirkt keine Änderung des Drehwertes.

Zur Ermittlung des am Aufbau der Polyextrine beteiligten β-Cyclodextrinanteiles urch Kondensation von β-Aminodextrin mit Iexamethylendiisocyanat im wechselnden Iolverhältnis hergestellt (vgl. Tabelle 2) - vurde eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ in 0%iger H_2SO_4 von + 125° zugrunde gelegt.

Tabelle 2

Molverhältnisse Amino-dextrin: Hexamethylendiisocyanat		Gesamtausbeute	Dextringehalt	Dextrinausbeute
Ausgangsprodukt	Endprodukte	%	%	%
1:1,5	1:3,3	35	67	29
1:2	1:8,2	51	45	30
1:3	1:8,2	68	45	44
1:4	1:9,3	57	42	37

Man entnimmt Tab. 2, daß bereits bei einem Molverhältnis von 1:1,5 ein Polydextrin mit einem Molverhältnis von 1:3,3 erhalten wird; ein Molverhältnis von 1:3,5 würde dem Aufbauschema gemäß Abb. 1 und 2 entsprechen. Der van Slyke-Stickstoff eines solchen Präparates betrug 0,95% und ist für die angegebene Struktur ohne Bedeutung. (Vermutlich Amino- oder Amidendgruppe.) Bei höheren Molverhältnissen tritt die Eigenkondensation des Isocyanats unter Bildung des vernetzten Poly-(hexamethylenharnstoffes) in den Vordergrund. Es empfiehlt sich aus diesem Grunde, eine nur etwa 30%ige Ausbeute, bezogen auf die im Polymeren enthaltene Dextrinmenge, in Kauf zu nehmen.

Die Polydextrine sind weiße, in Wasser quellbare, jedoch unlösliche, oberhalb 220° sich zersetzende hochmolekulare Stoffe, sie sind unlöslich in organischen Lösungsmitteln und haben ein filterpapierähnliches Aussehen.

Die Polydextrine sind organische Hochpolymere mit Einschlußbezirken. Zu den definierten Cyclodextrineinschlußbezirken treten infolge Vernetzung cyclische Bereiche mit 4 Harnstoffeinheiten hinzu (Abb. 2). Auch diese sind an den Einschließungsphänomenen des Gesamtmoleküls offensichtlich beteiligt, wie man den Reflexionsspektren der Jodaddukte (Abb. 3) entnimmt. Das Spektrum des Polydextrins (III) zeigt eine starke Blauverschiebung gegenüber dem Jodeinschlußsystem des β-Dextrins (12) (I), jedoch eine geringe Rotverschiebung gegenüber dem Aminodextrin (II). Zu unserer Überraschung lieferte auch der durch Hydrolyse des Bisulfidadduktes des Hexamethylendiisocya-

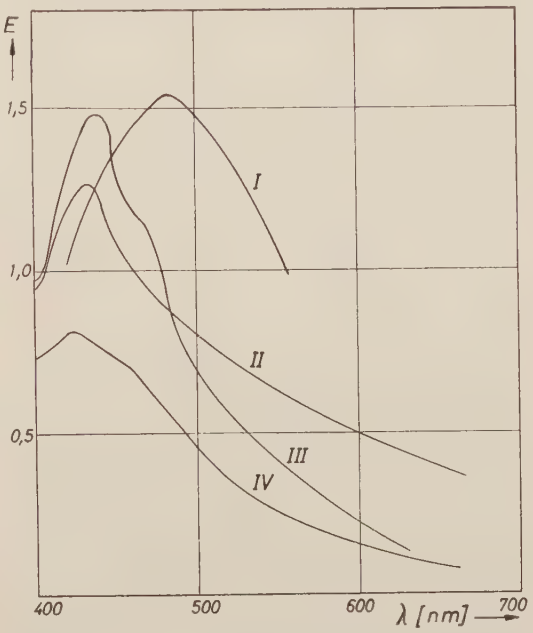
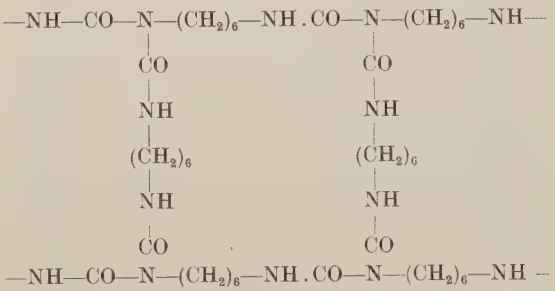


Abb. 3. Reflexionsspektren von Jodaddukten
I. Cycloheptaglucan (α-1,4)
II. Hepta-(6-amino)-cycloheptaglucan-(α-1,4)
III. Poly-[hepta-(trimethylenharnstoff)-β-cyclodextrin]
IV. Poly-(hexamethylenharnstoff)

nats erhältliche, vernetzte Poly-(hexamethylenharnstoff) eine Jodreaktion (IV) (s. Formelbild).



Vernetzter Poly-(hexamethylenharnstoff)

Von weiteren Einschließungserscheinungen wurden bisher beobachtet:

a) p-Nitrophenol wird in der gelben Aziform eingeschlossen, wie sich durch Vergleich der Reflexionsspektren des β-Cyclodextrins (13) (II) bzw. dessen Heptamin (III) mit den Polydextrinen (IV) ergibt. Der vernetzte Poly-(hexamethylenharnstoff) verhält sich analog (vgl. Abb. 4).

b) Farbstoffe erfahren bei der Einschließung eine Verschiebung der Säuredissoziationskonstanten infolge Einschlußazidifizierung (3). Im Falle des Fuchsins fanden wir

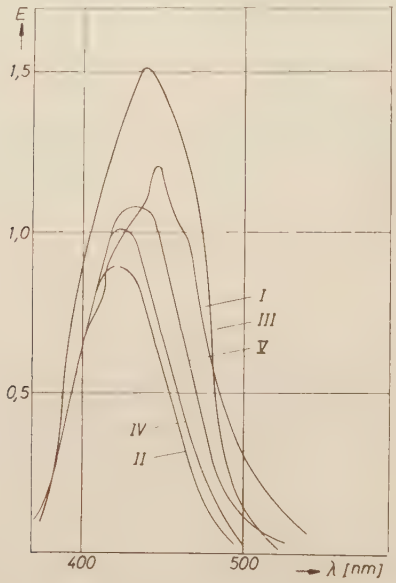


Abb. 4. Reflexionsspektren von p-Nitrophenol mit Einschlußbildnern

I. Na-Salz des p-Nitrophenols
II. Cycloheptaglucan (α-1,4)
III. Hepta-(6-amino)-cycloheptaglucan (α-1,4)
IV. Poly-[hepta-(trimethylenharnstoff)-β-cyclodextrin]
V. Poly-(hexamethylenharnstoff)

bei Auftragung von E (546 nm) gegen log c – also der Dextrinkonzentration im hochmolekularen Verband auf Grund der oben erwähn-

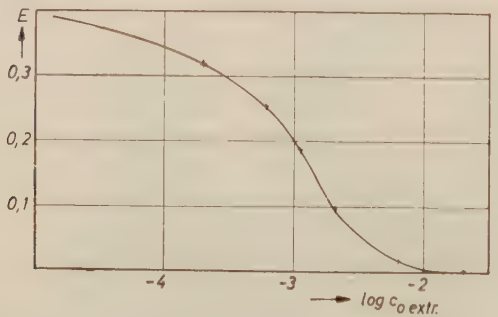


Abb. 5. Gleichgewicht Poly-β-dextrin-Fuchsin, $p_H = 4{,}1$ (Acetatpuffer), 546 nm, $c_F = 5{,}96 \cdot 10^{-6}$ mol/Ltr., 20° C, $d = 1$ cm

ten optischen Gehaltsbestimmung – einen dem P_{K_S}-Wert entsprechenden Wendepunkt, der nahezu demjenigen in Lösung entspricht (2, 9) (vgl. Abb. 5).

c) Eine Lösung von Phenolphthalein vom p_H 10,8 wird entfärbt, ohne daß sich das zugesetzte Poly-β-dextrin anfärbt, da es im Einschlußhohlraum als farblose, 3fach negativ geladene Carbinolbase vorliegt.

d) Das Keto-Enolgleichgewicht (14) des Acetessigesters wird beim Durchlauf seiner alkoholischen Lösung durch eine Säule des Polydextrins in Richtung auf die Enolform verschoben, der Poly-(hexamethylenharnstoff) verhält sich analog, wie man Tabelle 3 entnimmt.

Tabelle 3

Substanz	Vor dem Durchlauf % Enol	Nach dem Durchlauf % Enol	Relative Erhöhung %
Polydextrin	8,0	9,9	23,8
Poly-(hexamethylen-harnstoff)	8,0	10,3	28,8

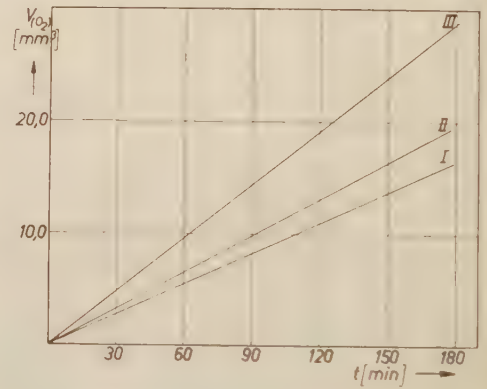


Abb. 6. Dehydrierung des p-Phenylendiamins. 5 ml, 0,05 m in 1/15 Phosphatpuffer, $p_H = 7{,}3$, 20° C

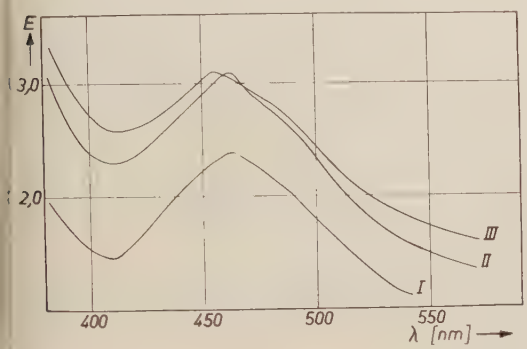
I. mit 40 mg β-Dextrin
II. mit 20 mg β-Dextrin
III. ohne Zusatz

e) Die Dehydrierungsgeschwindigkeit des p-Phenylendiamins wird durch einen Zusatz von Polydextrin und Poly-(hexamethylenharnstoff) nicht wesentlich beeinflußt, stark dagegen durch einen Zusatz von β-Dextrin (15) (I und II in Abb. 6). Überraschenderweise sind auch das α–, übrigens auch das γ-Dextrin ohne Einfluß.

Der Herabsetzung der Dehydrierungsgeschwindigkeit entspricht eine Verschiebung des Bandenmaximums des Semichinons (16) (Abb. 7) beim Zusatz von β-Dextrin (III), α-Dextrin (II) ist ohne Einfluß.

Das Semichinon ist unter den Bedingungen der Dehydrierung in der Warburg-Apparatur nur im sauren Gebiet zu beobachten. Der z. B. nach 3 Stunden optisch bestimmbaren Radikalkonzentration entsprechen Extinktionsdifferenzen der Absorptionskurven (17) vor und nach Zusatz von β-Dextrin.

Unter den üblichen Dehydrierungsbedingungen (p_H 7,3) ist das Radikal nicht beständig. Es liefert infolge von Sekundär-



bb. 7. Gelbes Radikal des p-Phenylendiamins. 0,01 m ösung, 10 ml p_H = 4,1 (Acetatpuffer) + 2 ml 0,001 m romlösung d = 2 cm, Dextrin = 40 mg/5 ml; 20° C

I. ohne Zusatz
II. mit α-Dextrin
III. mit β-Dextrin

eaktion blaue Dehydrierungsprodukte, welhe ebenfalls nur mit β-Dextrin (III) (vgl. Abb. 8) auf Grund der zu beobachtenden Verschiebung des Bandenmaximums Einchlußsysteme liefern.

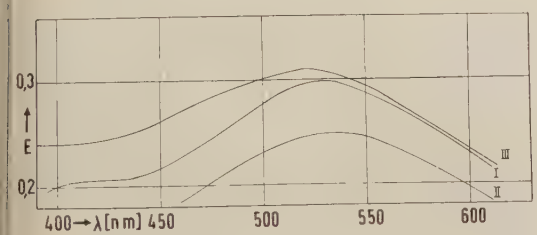


Abb. 8. Blaues Dehydrierungsprodukt des p-Phenylendiamins. 0,05 m Lösung, p_H = 7,3 (1/15 m Phosphatpuffer) d = 2 cm, 40 mg Dextrin/5 ml; 20° C

I. ohne Zusatz
II. mit α-Dextrin
III. mit β-Dextrin

Die Untersuchungen werden fortgeführt mit dem Ziel der Entwicklung organischer Katalysatoren für heterogene Stoffumsetzungen durch Einführung von funktionellen Atomgruppen. Auch die Ausstattung mit ionischen Wirkungsgruppen besitzt im Hinblick auf die Entwicklung von Ionenaustauschern mit räumlich definierten Hohlräumen Interesse für präparative und technische Zwecke, wie auch im Hinblick auf die Entwicklung von zellähnlichen Membranen mit spezifischem Ionenaustausch und -diffusionsvermögen.

Experimenteller Teil

I. Präparativer Teil

Hepta-(6-tosyl-2,3-acetyl)-cycloheptaglucan (α-1,4)

1 g Hepta-(6-tosyl)-cycloheptaglucan (α-1,4), hergestellt nach W. Lautsch, R. Wiechert und H. Lehmann (7), werden in 5 g Pyridin gelöst und 4 g Acetanhydrid zugesetzt. Die Lösung wird 24 Std. bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann in Eiswasser eingerührt. Es scheidet sich dabei das Rohprodukt des Acetylderivates ab, welches aus Äthanol bis zum konstanten F. und konstanter Drehung umkristallisiert wird. Ausbeute: 84%; F.: 160° C; $[\alpha]_D^{20} = +95° \pm 2$

$(C_{17}H_{20}O_9S)_7$ (2802,73)

Analyse: Ber.: C: 50,99 H: 5,01 S: 8,01
Gef.: C: 50,75 H: 4,83 S: 8,10
51,05 4,61 7,80

Hepta-(6-amino)-cycloheptaglucan (α-1,4). 4 g des Hepta-(6-tosyl)-cycloheptaglucans (α-1,4) werden in einem Bombenrohr mit 60 ml einer Lösung von absolutem Methanol, der unter Eiskühlung mit Ammoniak gesättigt wurde, überschüttet. Nach dem Zuschmelzen des Bombenrohres geht bei Zimmertemperatur in 2 Std. der Tosylester in Lösung. Es wird dann die Temperatur auf 70° C erhöht und das Rohr so 62 Std. aufbewahrt. Im Laufe dieser Zeit scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der nach Öffnen des Rohres abgesaugt wird. Zur Entfernung anhaftender Verunreinigungen wird das Amin mehrmals mit Methanol ausgekocht. Dann wird zur Entfernung des Methanols in 50 ml Wasser 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und i. V. das Wasser wieder abgezogen. Die methanolisch-ammoniakalische Lösung aus dem Bombenrohr ist nicht mehr optisch aktiv, enthält also kein Dextrin mehr. Die Ausbeute an Amin ist quantitativ.

$(C_6H_{11}O_4N)_7$ (1128,10)

Analyse: Ber: N: 8,69 Gef.: N: 8,43 nach Kjeldahl
8,54

Hepta-(6-acetylamino-2,3-acetyl)-cyclohepta-glucan (α-1,4). 2 g des Hepta-(6-amino)-cycloheptaglucans (α-1,4) werden mit 10 g absolutem Pyridin und 8 g Acetanhydrid versetzt, dann 48 Std. bei einer Temperatur von 65° C aufbewahrt. Bereits nach etwa 2 Std. ist eine klare Lösung eingetreten. Nach der angegebenen Reaktionszeit läßt man abkühlen und langsam in 250 ml Äther eintropfen. Der dabei ausfallende weiße Niederschlag wird abgesaugt und muß dann zur restlosen Befreiung von Pyridin mehrmals in Äther suspendiert und abgesaugt werden. Diese Operation wiederholt man so oft, bis kein Geruch nach Pyridin mehr wahrnehmbar ist. Das Rohprodukt wird dann bis zur konstanten Drehung aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 70%; Z. P.: 183° C; $[\alpha]_D^{20}$ in $CHCl_3$ 1% = $+96° \pm 2$ $(C_6H_7O_4NH)_7(CH_3CO)_{21}$ (2010,85)

Analyse: Ber: C: 50,18 H: 5,97 N: 4,87
Gef.: C: 49,35 H: 5,98 N: 4,45

Poly-β-cyclodextrine. Die unten angegebenen Mengen an Amino-β-dextrin wurden in 10 ml Wasser aufgeschlämmt. Dazu wurden die berechneten Mengen an ml einer Diisocyanat-Bisulfit-Verbindungs(10)-Lösung zugegeben. Diese Lösung enthielt 2,5 g des Abspalters; (6 mMol in 60 ml Wasser). Das Reaktionsgemisch wurde auf 25 ml aufgefüllt und dann 30 Min. in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Das ausgefallene Polymere wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis eine entnommene Probe in Wasser gekocht nicht mehr alkalisch reagierte. Nach dem Trock-

nen (12 mm, 20° C über $CaCl_2$) wurde wie oben beschrieben hydrolysiert.

Kond.-Ansätze:

1. Molverhältnis 1:1,5. 564,2 mg Amino-β-dextrin und 7,5 ml Abspalterlösung. Auswaage an Polymeren: 242,2 mg = 35%. Nach Hydrolyse: $[\alpha]_D^{20} = +78{,}1°$ = 67% Amino-β-dextrin. Dextrinausbeute: 29%.

2. Molverhältnis 1:2. 564,0 mg Amino-β-dextrin und 10 ml Abspalterlösung. Auswaage an Polymeren: 375,5 mg = 51%. Nach Hydrolyse: $[\alpha]_D^{20} = +56{,}4°$ = 45% Amino-β-dextrin. Dextrinausbeute: 30%.

3. Molverhältnis 1:3. 563,8 mg Amino-β-dextrin und 15 ml Abspalterlösung. Auswaage an Polymeren: 555,6 mg = 68%. Nach Hydrolyse: $[\alpha]_D^{20} = +56{,}6°$ = 45% Amino-β-dextrin. Dextrinausbeute: 44%.

4. Molverhältnis 1:4. 564,5 mg Amino-β-dextrin und 20 ml Abspalterlösung. Auswaage an Polymeren: 501,2 mg = 57%. Nach Hydrolyse: $[\alpha]_D^{20} = +52{,}6°$ = 42% Amino-β-dextrin. Dextrinausbeute: 37%.

Bemerkung: Die Molverhältnisse 1:0,5 und 1:1 führten nicht zur Abscheidung von polymeren Dextrinen.

II. Einschließungserscheinungen

1. *Jodaddukte* (vgl. Abb. 3). Cycloheptaglucan (α-1,4) (I) nach F. Schardinger (12), F. Cramer (12).

Hepta-(6-amino)-cycloheptaglucan (α-1,4) (II). Eine Spatelspitze des Amins wird in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen einer KJ_3-Lösung versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das braune Addukt ab. Es wird zentrifugiert und mit Alkohol nachgewaschen.

Poly-[hepta-(trimethylenharnstoff)-β-cyclodextrin] (III) und Poly-(hexamethylenharnstoff) (IV). 500 mg der Polymeren werden jeweils mit einer KJ_3-Lösung überschichtet und im geschlossenen Gefäß über Nacht aufbewahrt. Nach dem Absaugen wird mehrmals mit Alkohol nachgewaschen.

2. *p-Nitrophenoladdukte* (vgl. Abb. 4). Cycloheptaglucan (α-1,4) (II) nach F. Cramer (13).

Hepta-(6-amino)-cycloheptaglucan (α-1,4) (III). 0,1 g des Amins und 0,05 g p-Nitrophenol werden in 10 ml heißem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten wird die ausgefallene Substanz abfiltriert und mit Alkohol gewaschen.

Poly-[hepta-(trimethylenharnstoff)-β-cyclodextrin] (IV) und Poly-(hexamethylenharnstoff) (V). 0,1 g p-Nitrophenol wurden in 5 ml Wasser gelöst und dazu je 0,2 g Polymeres gegeben. Nach mehrmaligem Umschütteln färben sich die Polymeren gelb. Es wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen.

3. *System Poly-(β-dextrin)-Fuchsin.* Aus einer Stammlösung $c = 5{,}96 \cdot 10^{-6}$ mol/Ltr. Fuchsin bei $p_H = 4{,}1$ (Acetat) wurden je 10 ml mit verschiedenen Einwaagen an Poly-β-dextrin zur Einstellung des Gleichgewichtes über Nacht bei 20° C aufbewahrt, dann abfiltriert und die Extinktionen der Lösungen bei 546,2 nm, 1 cm Küvette bestimmt. Bei der Konzentrationsangabe ist nur der aus der Hydrolyse bekannte Dextringehalt (67%) berücksichtigt.

Einwaage	entspr.	*Extinktion*
Poly-β-dextrin (mg)	Amino-β-dextrin (mg)	$\log \frac{I}{I_0}$
333	223,1	0,004
100	67,0	0,022
33	22,3	0,098
10	6,7	0,263
3	2,2	0,324

4. *Versuche mit Acetessigester* (vgl. Tab. 3). Es wurden Lösungen des Acetessigesters in Alkohol (1,5 g in 15 ml) über eine Säule von jeweils 200 mg der Hochpolymeren geschickt. Nach Durchlauf von jeweils 10 ml wurde von 5 ml der Enolgehalt (18) und von 5 ml der Gesamtgehalt (19) an Acetessigester bestimmt. Der Durchlauf der alkoholischen Lösung wurde auf — 12° C gekühlt. Da der Enolgehalt konzentrationsabhängig ist, wurden die im Durchlauf gefundenen Gesamtacetessigestermengen erneut eingewogen, auf 5 ml aufgefüllt und zum Vergleich der Enolgehalt bestimmt. Während der Versuchsdurchführung blieben die p_H-Werte konstant. In den Vergleichslösungen wurde der Enolgehalt nach derselben Zeit des Durchlaufversuchs ($^1/_2$ Std.) titriert.

Vers.	Verbr. *n*/10 $Na_2S_2O_3$ n. Durchl. (ml)	Verbr. *n* NaOH n. Durchl. (ml)	Versmg. (mg)	Vglvers. *n*/10 $Na_2S_2O_3$ (ml)
1	6,3	3,2	416,3	5,1
2	6,6	3,2	416,3	5,1
3	6,5	3,4	442,3	5,6

Alle bei den Versuchen benutzten Mengen an Acetessigester wurden nochmals eingewogen und in gleichen Konzentrationen nochmals nach einer halben Stunde und nach zwei Stunden die Enolgehalte bestimmt. Sie waren in jedem Fall gleich den oben angegebenen und nach zwei Stunden unverändert.

Zusammenfassung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Hochmolekulare mit definierten Einschlußbezirken (Globin-Typ) wird über die Synthese von Poly-β-cyclodextrin [Poly-(β-cyclodextrin-hepta-trimethylenharnstoff)] berichtet. Es werden die in den Einschlußhohlräumen durch Feldeffekte bedingten Polarisationswirkungen und durch sie ausgelöste Erscheinungen an „adsorbierten", eingeschlossenen Molekeln besprochen, wie die Veränderung der Säuredissoziationskonstanten, Verschiebung des Keto-Enol-Gleichgewichts, Radikalstabilisierung und deren Beziehung zur Herabsetzung der Dehydrierungsgeschwindigkeit von Substraten. Überraschenderweise entsprechen die an vernetzten Poly-(hexamethylenharnstoff) zu beobachtenden Erscheinungen weitestgehend den an Polydextrinen gefundenen Einschlußeffekten, so daß auf Grund der beobachteten Wechselwirkungen rückgeschlossen werden muß auf statistisch verteilte Hohlraumstrukturen in dem Poly-(hexamethylenharnstoff).

Schrifttum

1) 27. Mitt. von W. Lautsch und Mitarb. 26. Mitt. W. Lautsch, W. Broser und Kl. Becker, Z. Elektrochem. **61**, 174 (1957).

2) Auszug aus Dissertation R. Wiechert, Freie Universität (Berlin 1956).

3) Lautsch, W. und Mitarb., Angew. Chem. **66**, 123 (1954). W. Broser und W. Lautsch, Z. Naturforschg. **8b**, 711 (1953).

4) Lautsch, W., H. Gnichtel, I. Gnichtel und E. Höfling, Kolloid-Z. **141**, 132 (1955). W. Lautsch und Mitarb., Kolloid-Z. **144**, 82 (1955) (vgl. Abb. 1a und 1b).

5) Lautsch, W. und Mitarb., Kolloid-Z. **144**, 82, (1955). (Siehe V, S. 97.)

6) Ebenda, S. 90.
7) Lautsch, W., R. Wiechert und H. Lehmann, Kolloid-Z. **135**, 134 (1954).
8) Siehe 5), S. 101.
9) Lautsch, W. und Mitarb., Österr. Chemiker tg. **58**, 33 (1957).
10) Petersen, S., Liebigs Ann. **562**, 205 (1949); DBP 859 156.
11) Bayer, O., Angew. Chem. **59**, 257 (1947).
12) Schardinger, F., Zbl. Bakteriol. 22, 98 (1909). T. Cramer, Angew. Chem. **64**, 437 (1952).
13) Cramer, F., Chem. Ber. **84**, 851 (1951).
14) Vgl. Verschiebung des Keto-Enol-Gleichgewichts in Einschlußsystemen: H. Sobotka und Mitarb., Biochem. J. **26**, 905 (1932); ebenda **26**, 898 (1932), siehe auch F. Cramer, Angew. Chem. **64**, 136 (1952).
15) Siehe 5) Abb. 6a, S. 91.
16) Siehe 5), vgl. Abb. 6b, S. 91.
17) Vgl. Abb. 6 in 3).
18) Meyer, K. H., Chem. Ber. **45**, 2852 (1912).
19) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. II, S. 982 (Stuttgart 1953).

Aus dem Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg/L.

Die elektrische Zerstäubung von Silicium in Aceton*)

Von Hans Kautsky jun.

Mit 11 Abbildungen in 18 Einzeldarstellungen und 6 Tabellen

(Eingegangen am 26. November 1956)

A. Überblick

Die Chemie bedient sich oft ganz extremer Methoden zur Erreichung ihrer präparativen Ziele. Eine dieser Methoden besteht darin, Hochtemperaturzonen zu schaffen, in denen Moleküle zu Atomen, Radikalen und Ionen zerschlagen werden können. Führt man diese in einem extrem steilen Temperaturgefälle in eine Tieftemperaturzone über, dann vereinigen sich die Bruchstücke zu neuen Verbindungen. Radikale vereinigen sich oftmals zu polymeren Ketten oder Netzen, deren Abmessungen Kolloid-Dimensionen erreichen können. Auf diese Weise kann man Verbindungen erhalten, die bei einer langsamen Abkühlung infolge ihrer Hitzeempfindlichkeit zerstört würden. Das Wesentliche der genannten Methode besteht in dem steilen Temperaturabfall, wobei die entstehenden Verbindungen nur sehr kurz mittleren Temperaturen ausgesetzt sind.

Unser Problem war es, durch Wechselwirkung von flüssigem oder dampfförmigem Silicium mit verschiedenen Stoffen siliciumhaltige Radikale zu erzeugen, deren Vereinigung zur Bildung höhermolekularer Siliciumverbindungen führt.

Es gibt eine Versuchsanordnung, die die genannten Forderungen verwirklicht, die Svedbergsche Kolloidzerstäubungsmethode (1). Allerdings hat Svedberg diese Methode ausgearbeitet, um kolloide Lösungen von Metallen in organischen Flüssigkeiten herzustellen. Er gibt an, daß dabei keine chemischen Veränderungen der zerstäubten Metalle auftreten. Es war also festzustellen, welche Bedingungen wir einhalten mußten, um Reaktionen zu erhalten.

Das Prinzip der Svedbergschen Methode ist folgendes:

Unter einer Flüssigkeit wie z. B. Isobutylalkohol befinden sich Teilchen eines leitenden Stoffes, z. B. eines Metalles. An den Berührungsstellen dieser Teilchen miteinander treten bei Stromdurchgang Funken auf, die das Metall örtlich zum Schmelzen und Verdampfen bringen und somit eine Zerstäubung hervorrufen. Gleichzeitig verdampft in der so entstehenden Hochtemperaturzone die Flüssigkeit.

So ist es also möglich, auf kleinstem Raum, d. h. innerhalb eines kurzzeitigen Funkens, in Bruchteilen von Sekunden, Temperaturen von einigen tausend Grad zu erzeugen und Reaktionsmöglichkeiten zwischen dem Flüssigkeitsdampf und dem Dampf des Metalls zu schaffen. Durch das sofortige Erlöschen des Funkens tritt eine fast augenblickliche Abkühlung der Reaktionszone auf die Temperatur der umgebenden Flüssigkeit ein. Die beim Funkendurchgang eventuell gebildeten Verbindungen werden dabei in kürzester Zeit auf eine Temperatur gekühlt, die nicht höher als die Siedetemperatur der angewandten Flüssigkeit liegt. Natürlich kann man durch geeignete Kühlvorrichtungen die Temperatur noch wesentlich niedriger halten.

Über die genaueren Vorgänge bei der Zerstäubung macht Svedberg keine näheren Angaben. Benedicks (2) führt in seinen Arbeiten an, daß hauptsächlich durch thermisch-mechanische Zerstäubung des geschmolzenen Metalls ein Kolloid entsteht. Ebenso kann sich der gebildete Metalldampf zu kleinsten Teilchen kondensieren, die als Kolloid in dem Dispergierungsmittel verteilt sind.

Mit dieser Methode führten wir zwei Versuchsreihen durch, die eine mit Silicium und $SiCl_4$; sie ist bereits veröffentlicht (3). Die zweite, mehr kolloidchemischen Charakters, ist Gegenstand dieser Abhandlung.

Zunächst zerstäubten wir Silicium unter den Bedingungen, bei denen Svedberg ein

*) Hans Kautsky jun. Diss. (Marburg 1954).

Siliciumsol zu erhalten glaubte. In Isobutylalkohol, Isopropylalkohol und auch Aceton entstanden bei kurzem Funkendurchgang (2 bis 5 min) wie bei Svedberg lehmgelbe, undurchsichtige kolloide Lösungen, die über Jahre haltbar sind. Es erschien uns erstaunlich, daß dieses Sol ein Siliciumsol sein sollte, da nach den Erfahrungen der Siliciumchemie anzunehmen wäre, daß Silicium bei hohen Temperaturen mit Dispergierungsmitteln wie Alkoholen reagiert.

Svedberg ließ nach seinen Angaben die Zerstäubungsversuche höchstens 10 Minuten laufen. Dabei ist die Menge des zerstäubten Stoffes naturgemäß gering. Um genügende Solmengen bzw. Reaktionsprodukte für die näheren Untersuchungen zu gewinnen, mußten wir die Zerstäubung über wesentlich längere Zeiten durchführen. Die Svedbergsche Anlage, deren Strom von einem Induktorium, das über einen Unterbrecher mit Gleichstrom gespeist wurde, geliefert wurde, erschien uns für längere Versuche nicht geeignet. Das Zerhacken des Stromes macht bei Dauerversuchen und Verwendung größerer Stromstärken erhebliche Schwierigkeiten. Wir verwendeten daher Wechselstrom, der über einen Transformator auf die benötigten Spannungen gebracht wurde. Mit dieser Anlage konnten wir unsere Zerstäubungsversuche über viele Stunden, sogar Tage laufen lassen.

Zu Beginn der Zerstäubung von Silicium in Aceton tritt die lehmgelbe Farbe der Svedbergschen Siliciumsole (1) auf. Die Lösung wird aber sehr bald dunkler und allmählich schwarz. Unterbrachen wir den Versuch nach genügend langer Laufzeit (z. B. 15 Stunden), so konnten wir durch fraktioniertes Zentrifugieren mit unseren Mitteln (3000 Umdr./min) 3 Fraktionen erhalten. Die erste, die nach etwa 15 Minuten abgeschleudert war, bestand aus einer lehmgelben Masse, die nach mehrmaligem Auswaschen mit organischen Lösungsmitteln wie z. B. Aceton, Pentan u. a. beim Trocknen zu einem lockeren braunen Pulver zerfiel.

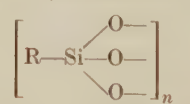
Die zweite, schwarz gefärbte Fraktion war erst nach 2–4 stündigem Zentrifugieren zu erhalten. Nach mehrmaligem Aufschlämmen mit organischen Lösungsmitteln und erneutem Abzentrifugieren erhält man beim Trocknen leichte, schwarze, flockenähnliche Teilchen.

Die nach dem Zentrifugieren verbleibende gelb- bis orangebraune, durchsichtige kolloide Lösung gibt, nach teilweisem Einengen auf dem Wasserbad, beim Aufstreichen auf z. B. Glas, an der Luft sehr harte, klare, lackähnliche Überzüge. Bei stärkerem Eindampfen geht die Lösung in ein Gel über.

Unter dem Mikroskop erscheinen die Teilchen der zweiten und dritten Fraktion wie gelbbraun gefärbte klare Kieselgelteilchen.

Die beiden ersten Fraktionen und auch das Gel enthalten festhaftende organische Reste, die sich durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln nicht entfernen lassen. Mit Ammoniak entwickeln alle Fraktionen Wasserstoff, und zwar auf 2 Siliciumatome etwa 1 Atom Wasserstoff. Man kann daraus entnehmen, daß auf ungefähr 4 Siliciumatome 1 Si-Si- oder Si-H-Bindung vorhanden ist. Die übrigen Siliciumbindungen sind im wesentlichen mit Sauerstoff verknüpft. Das analytisch gefundene Verhältnis Si:O reicht aber nicht zur Absättigung der vorhandenen Siliciumvalenzen aus. Selbst bei Berücksichtigung der Si-Si- bzw. Si-H-Bindungen bleiben immer noch eine erhebliche Anzahl freier Siliciumvalenzen, die nur durch Kohlenstoff abgesättigt sein können.

Das Gel löst sich vollständig in Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung auf, wird durch Ansäuern wieder ausgeflockt und gibt nach Extraktion mit Aceton unter Verlust eines Teiles des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes einen Stoff, der immer noch organische Reste enthält. Der chemischen Zusammensetzung und den Eigenschaften der Fraktionen nach schließen wir, daß es sich bei den durch Zerstäuben von Silicium unter Aceton gewonnenen kolloiden Lösungen um Sole handelt, die Silikonharze in mehr oder minder dispersem Zustand enthalten. Man könnte vielleicht eine ähnliche Struktur der Kolloidteilchen annehmen, wie sie bei der Hydrolyse von Verbindungen des Types $RSiCl_3$ auftreten. Es bilden sich dabei gel- oder glasartige Polymere der Grundformel



die in ihrem äußeren Aussehen und auch in ihrem chemischen Verhalten, z. B. Löslichkeit in Alkalien und Wiederausfallen beim Ansäuern oder Sauerstoffaufnahme bei ungesättigtem R, an unsere Substanzen erinnern. Natürlich darf man bei unseren Kolloidteilchen nicht an einen streng einheitlichen Aufbau denken. Neben Si-O-Si- und Si-C-Bindungen sind Si-Si- oder Si-H-Bindungen vorhanden. Auch Si-OR-Bindungen könnten in geringer Menge enthalten sein. Ebenso besteht die Möglichkeit, daß

liciumatome über Kohlenstoff- bzw. Kohnwasserstoffbrücken aneinander gebunden nd. Dies ist verständlich, wenn man benkt, daß beim Funkendurchgang die verhiedensten Radikale gebildet werden, die ch dann beliebig verknüpfen können.

Diese Bildungsweise erklärt auch das beim rhitzen auf etwa 400° auftretende Verimmen des Gels, welches den Untersuchunen nach nur auf einem Übergang einer ußerst labilen Struktur in eine stabilere benhen kann.

. Aufbau der Apparatur

Die Apparatur zur Ausführung unserer ersuche besteht aus zwei Hauptteilen,

1. der elektrischen Anlage, die die benögte Energie liefert, und
2. dem Reaktionsgefäß mit Kühl- und uffangvorrichtungen für flüchtige Reakonsprodukte.

1. Die elektrische Anlage (Abb. 1) besteht aus einem egeltransformator *A*, einem Hochspannungstransrmator *B*, einer Kapazität *C* und einer Funkenrecke *F* (zwischen den Metallteilchen), die zur Durchhrung der Reaktionen dient.

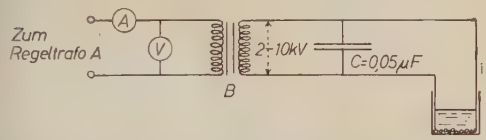


Abb. 1. Schema der elektrischen Anlage

Der Strom wird der normalen Lichtleitung von 20 V 50 Hz entnommen. Der Regeltransformator *A*, er sekundär von 0–220 V bei einer Leistung bis 5 kVA egelbar ist, steuert die Primärspannung des Hochannungstransformators. Auf diese Weise wird die em Reaktionsgefäß zugeführte Energie geregelt, da ner höheren Spannung bei uns im allgemeinen auch n höherer Stromdurchgang entspricht.

Als Hochspannungstransformator kam bei dem rsten Teil unserer Versuche ein kleiner Öltransforator, der bei einer Primärspannung von 180 V eine ekundärspannung von rund 8 kV bei 600 VA Leistung eferte, zur Anwendung. Seine Leistung erwies sich ber bei längeren Versuchen sehr bald als unzureichend. s wurde daher ein größerer Öltransformator eingebaut, er Spannungen bis 10 kV bei einer Leistung von 5 kVA ı entnehmen gestattete. Um die Ausbildung eines nstanten Lichtbogens zu verhindern und im Gegenil das Abreißen der Funken zu erleichtern, schalteten ir parallel zum Hochspannungstransformator eine apazität *C*. In unserem Falle bestand diese aus 10 eramischen Kondensatoren von je 0,005 F, die durch arallelschaltung eine Batterie von insgesamt 0,05 F apazität ergaben. Sie ließ sich durch Zu- bzw. Abhalten einzelner Kondensatoren verändern.

Diese Anlage umgaben wir zum Schutz vor Unfällen it einem geerdeten Drahtkäfig. Die Zuführung des chgespannten Stromes zu der Funkenstrecke *F*, die ch innerhalb des Reaktionsgefäßes befand, erfolgte it Autozündkabel, das bis 12 kV durchschlagsicher sein soll. Da bei den Versuchen im allgemeinen Spannungen über 6 kV nicht angewendet wurden, war dieser Kabelschutz ausreichend.

2. Als Reaktionsgefäß (Abb. 2) benutzten wir ein zylindrisches Glasgefäß *A*, welches oben 3 senkrecht stehende Ansätze trägt. Der mittlere, *B*, mit einem Schliff versehene, dient zum Aufsetzen eines Rückflußkühlers *C*, um die Dämpfe der siedenden Flüssigkeit während des Versuches zu kondensieren und wieder in das Gefäß zurückzuleiten. Die beiden seitlichen Ansätze *D* sind zur Einführung der Kupferelektroden *E* bestimmt und so angesetzt, daß sie in Verlängerung der Gefäßwand auf gegegenüberliegenden Gefäßseiten stehen. Die Kupferelektroden *E* (aus Kupferdraht von 4 mm ⌀) werden mit durchbohrten Gummistopfen, die

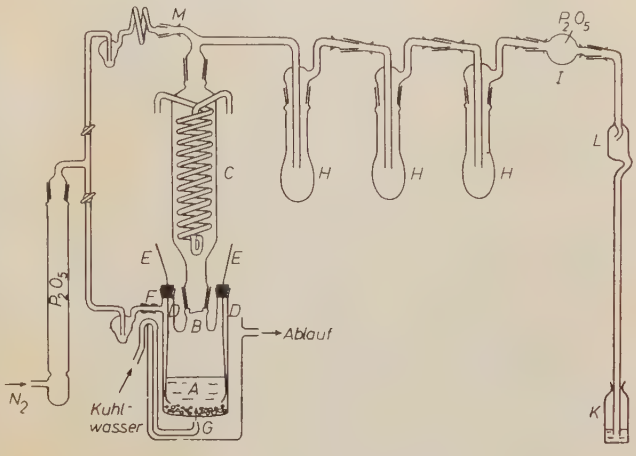


Abb. 2. Glasapparatur, in welcher Silicium mit Aceton durch Hochspannungskurzschlußfunken zur Reaktion gebracht wird

gleichzeitig die Ansätze verschließen, in ihrer Lage festgehalten. An einem der Elektrodenzuführungsstutzen befindet sich ein seitlicher Ansatz *F* zum Einleiten von Stickstoff. Der Boden des Gefäßes muß ganz schwach nach außen gewölbt sein. Es stellte sich nämlich bei Verwendung von Außenkühlung heraus, daß sich an auch nur ganz wenig nach innen gewölbten Teilen des Bodens Gasblasen außen festsetzen und die dadurch hervorgerufene ungleichmäßige Kühlung des Bodens sehr leicht ein Springen des Gefäßes herbeiführen kann. Außerdem ließen wir den Kühlwasserstrahl *G* von unten gegen den Gefäßboden strömen und erreichten so einen zusätzlichen Schutz gegen das Festsetzen von Gasblasen. Die Wölbung des Bodens darf aber nur sehr gering, d. h. der Boden soll beinahe eben sein, um eine möglichst gleichmäßige Schichtdicke der festen Teilchen im Gefäß zu gewährleisten. Man hat auch darauf zu achten, daß das Gefäß während des Versuches senkrecht steht, da sich sonst die Teilchen nach einer Seite verschieben und ein gleichmäßiger Funkendurchgang gestört werden kann.

An den auf das Gefäß aufgesetzten Rückflußkühler *C* schließen sich 2–3 Kühlfallen *H* an, die einzeln abnehmbar sind und dazu dienen, flüchtige Reaktionsprodukte zu kondensieren. An die letzte Falle setzt man ein Phosphorpentoxydrohr *J*, um das Eindringen von Feuchtigkeit auszuschließen. Von ihm führt als Abschluß der Apparatur ein Glasrohr in ein Gefäß mit Paraffin, *K*, welches die Apparatur gegen Luft abschließt und gleichzeitig als Anzeiger für austretende Gase dient. Dies ist nötig, um beim Durchspülen der Apparatur mit Stickstoff Undichtigkeiten und bei der Durchführung

der Versuche eine eventuell auftretende Gasbildung festzustellen.

Das Einleitungsrohr in den Blasenzähler trägt am besten eine Kugel *L*, die ein Zurücksteigen der Sperrflüssigkeit verhindert, wenn in der Apparatur einmal Unterdruck auftritt. Dies geschieht manchmal durch Aussetzen der Funken, da sich das Reaktionsgefäß dann abkühlt und der Dampf der Dispersionsflüssigkeit kondensiert.

Als zweckmäßig hat es sich außerdem erwiesen, am oberen Ende des Kühlers einen Ansatz *M* zum Einleiten von Stickstoff anzubringen. Es ist so möglich, das Reaktionsgefäß abzunehmen, ohne in die übrige Apparatur Luft eindringen zu lassen.

C. Allgemeine Durchführung der Versuche

Zur Durchführung der Versuche ist es erforderlich, in einer weitgehend nichtleitenden Flüssigkeit mit bis zu einem gewissen Grade leitfähigen, festen Teilchen zu arbeiten, die ein Überspringen von Funken gestatten. Die Form der Teilchen ist wohl am günstigsten angenähert kugelförmig mit unregelmäßiger Oberfläche. Teilchen in ausgesprochener Blättchen- oder Stäbchenform können durch dichteres Zusammenlegen und dadurch bedingte schlechtere Beweglichkeit die Ausbildung eines geregelten Funkenspieles ungünstig beeinflussen.

Da wir bei der Verwendung von Silicium mit der Bildung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen rechnen mußten, wurden alle Versuche im geschlossenen Gefäß unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dabei wird gleichzeitig vermieden, daß bei Anwendung organischer Lösungsmittel die Dämpfe durch die Funken zur Entzündung gelangen können.

Das bei uns verwendete, im Handel erhältliche, geschmolzene, reine Silicium wird in der Reibschale oder einem Eisenmörser zerkleinert. Die gewünschte Teilchengröße wird ausgesiebt, die zum Versuch benötigte Menge abgewogen und in das Reaktionsgefäß gegeben. Darüber kommt die jeweils anzuwendende Flüssigkeit.

Durch die Anwendung granulierter Metalle gelingt es, viele Funkenübergänge zu erhalten und damit die Bildungsmöglichkeiten von Reaktionsprodukten zu erhöhen. Gleichzeitig wird durch Verwendung einer geeigneten Korngröße der Teilchen erreicht, daß sie ohne Rührvorrichtung dauernd in Bewegung sind und somit das Abreißen und Wiederauftreten der Funken an anderer Stelle begünstigt wird. Bei unserer Apparatur haben sich Teilchen von 1–2 mm ⌀ am günstigsten erwiesen. Größere Teilchen (3–4 mm ⌀) waren etwas zu schwer, um bei der angewandten Energiemenge durch die Funken bzw. das Sieden der Flüssigkeit genügend bewegt zu werden. Bei kleineren Teilchen (0,2–0,7 mm ⌀) tritt zu schnell eine „Verschlammung" d. h. enge Zusammenlagerung der Teilchen ein, die keine vernünftige Funkenbildung mehr gestattet. Selbstverständlich können bei Verwendung anders dimensionierter Gefäße, anderer Energiemengen oder Metalle andere Körnungsgrade günstiger sein. Ebenso haben natürlich die Dichte und Zähigkeit der Flüssigkeit und das spezifische Gewicht der Teilchen einen Einfluß auf deren Beweglichkeit.

Die Kupferdrahtelektroden (Abb. 2, *E*) werden mit durchbohrten Gummistopfen in die Seitenansätze des Gefäßes eingeführt und so gestellt, daß sie bei waagrecht stehendem Gefäßboden gerade knapp über den Siliciumteilchen enden. Stehen sie zu weit ab, so bekommt man keinen Funkendurchgang. Tauchen sie in die Siliciumteilchen ein, tritt ein zu hoher Stromdurchgang auf. Von dieser Stellung der Elektroden hängt die Gleichmäßigkeit des Funkendurchganges ab. Schon geringe Verschiebungen können dabei große Veränderungen hervorrufen. Man muß weiterhin sehr darauf achten, daß die Elektrodenenden nicht zu nahe an die Glaswand des Gefäßes kommen. Es können dabei sehr leicht lichtbogenähnliche über die Gefäßwand laufende Entladungen auftreten, die auf dem Glas sogenannte Lichtenbergsche Figuren hinterlassen und eine mehr oder weniger leitende Verbindung zwischen den Elektroden darstellen. Dadurch wird die Funkenbildung zwischen den Siliciumteilchen fast völlig unterdrückt, obwohl sehr hohe Ströme übergehen. Zum Schutz gegen diese Erscheinung bogen wir die Enden der Elektroden etwas nach innen (Abb. 3).

Abb. 3. Die Anordnung der Kupferelektroden in dem Reaktionsgefäß

Das fertig vorbereitete Reaktionsgefäß wird an den Rückflußkühler angesetzt und der Schliff mit Picein am oberen Rand abgedichtet. Die Anwendung von Hahnfett hat sich als unzweckmäßig erwiesen, da dieses durch die während des Versuches auftretenden heißen Flüssigkeitsdämpfe herausgelöst wird und die Reaktionslösung verunreinigt.

In die so vorbereitete Apparatur leiteten wir durch den Ansatzstutzen am Reaktionsgefäß etwa 30 Minuten lang einen kräftigen Strom von sauerstoffreiem, über P_2O_5 getrocknetem Stickstoff. An dem am Ende der Apparatur befindlichen mit Paraffin gefüllten Abschlußgefäß *K* läßt sich dabei prüfen, ob alles dicht ist.

Die Kühlfallen werden je nach Art der aufzufangenden Produkte mit Eis, Kohlensäureschnee/Aceton oder flüssiger Luft gekühlt. Man muß allerdings aufpassen, daß die Kühlfallen nicht durch in der Kälte fest abgeschiedene Produkte verstopft werden. Ist die in der Apparatur befindliche Luft durch Stickstoff verdrängt, wird der Stickstoffstrom auf ein Minimum gedrosselt, um die Wirksamkeit des Rückflußkühlers nicht zu beeinträchtigen, und der Strom eingeschaltet. Man beginnt mit niedriger Spannung und steigert dieselbe so lange, bis ein gleichmäßiges, nicht zu heftiges Funkenspiel zwischen den Siliciumteilchen auftritt. Ist dieses nicht zu erreichen, so muß man die Elektrodenstellung etwas verändern. Die besten Versuchsergebnisse sind bei einem Durchgang von möglichst vielen feinen Funken zu erhalten. Im Verlaufe des Versuches sinkt die Stromstärke langsam ab, und es kann passieren, daß keine Funken mehr übergehen. Dann muß man die Spannung erhöhen, bis wieder Funken auftreten. Beendet ist der Versuch, wenn man, um einen Funkendurchgang zu erzielen, so hohe Spannungen anwenden muß, daß die Gefahr besteht, daß das Reaktionsgefäß durch die dann sehr heftigen Funken zertrümmert wird. Es treten nämlich gegen Ende des Versuches immer weniger, dafür kräftigere Funken auf.

An der Stelle, an der ein Funken übergeht, werden die Teilchen, in unserem Falle Silicium, geschmolzen oder sogar verdampft. Bei der mikroskopischen Betrachtung der Siliciumteilchen nach dem Versuch erkennt man, daß die Oberfläche der Teilchen mit lauter kleinen Kegeln aus geschmolzenem und wiedererstarrtem Silicium bedeckt ist

Abb. 4a. Siliciumteilchen vor dem Versuch. Vergr. 30fach

Abb. 4c. Einzelkegel auf der Oberfläche eines Siliciumteilchens nach dem Versuch mit einzelnen noch anhaftenden Kugeln. Vergr. 540fach

Abb. 4b. Siliciumteilchen nach dem Versuch. Vergr. 35fach

Abb. 4d. Oberfläche eines Siliciumteilchens nach dem Versuch mit vielen Einzelkegeln. Anhaftende Kieselsäureteilchen sind mit Flussäure entfernt. Vergr. 180fach

(Abb. 4a–e). Die Kegel sind von der Spitze bis zum Fußpunkt von parallel verlaufenden konzentrischen Ringen bedeckt, deren Abstand voneinander nach dem Fußpunkt zu immer größer wird. Man hat den Eindruck,

Abb. 4e. Dasselbe Teilchen wie in Abb. 5, Ausschnittsvergrößerung. Vergr. 500fach

daß, wie z. B. beim Einwurf eines Steines in Wasser, von der Spitze des Kegels aus beim Abreißen des Funkens eine durch das geschmolzene Silicium gehende Wellenbewegung ausgelöst wird. Die Form der Kegel, die meist in einer scharfen Spitze auslaufen, beweist die außerordentlich schnelle Abkühlung der Oberfläche nach dem Funkendurchgang. Der frei auftretende feine Schlamm besteht im wesentlichen aus sehr kleinen, von den größeren Teilchen abgeschleuderten Siliciumkugeln (Abb. 5).

Man kann sich die Bildung dieser Kegel und Kugeln folgendermaßen vorstellen. An der Berührungsstelle zweier Siliciumteilchen, die noch durch eine sehr dünne isolierende Lösungsmittelhaut getrennt sein dürften, tritt ein Kurzschluß auf. Durch die dabei örtlich auftretende hohe Stromdichte und die dadurch hervorgerufene außerordentlich hohe Erwärmung schmilzt das Silicium und verdampft auch. Das gleichzeitige plötzliche Verdampfen des Lösungsmittels und vielleicht auch der Funkenüberschlag selbst bewirken, daß die Teilchen fast augenblicklich wieder auseinander gerissen werden. Der Funken erlischt, und das geschmolzene Silicium bleibt infolge der außerordentlich schnellen Abkühlung in Form kleiner erstarrter spitzer Kegel auf der Oberfläche der großen Teilchen haften oder wird zu einem

Abb. 5. Feine Siliciumteilchen aus dem beim Funkendurchgang entstehenden Schlamm. Vergr. 108fach

Teil als kleinste Kugeln in die Flüssigkeit geschleudert. Ebenso kann eine Kondensation aufgetretenen Siliciumdampfes zu kleinsten Teilchen in der Dispersionsflüssigkeit führen.

Neben dieser Bildung kleinster Metallteilchen sind in der Dampfphase natürlich auch chemische Reaktionen zu erwarten. Unsere Aufgabe war es, festzustellen, wie weit Reaktionen auftreten können und welcher Art die entstandenen Reaktionsprodukte sind.

Die mikroskopischen Beobachtungen an Siliciumteilchen nach dem Funkendurchgang lassen erkennen, daß die Bedingungen für den außerordentlich schnellen Übergang einer Hochtemperaturzone, in der Atome und Radikale gebildet werden, in eine Tieftemperaturzone, in der die Radikale und Atome sich vereinigen können, außerordentlich günstig sind. Die Abkühlungszeiten sind so kurz, daß das geschmolzene Silicium an den Funkenabreißstellen in Kegelform erstarrt, d. h. daß

es nicht einmal Zeit hat, gemäß seiner Oberflächenspannung ein Kugelfläche auszubilden.

Bei niedrig siedenden Flüssigkeiten, die beim Versuch so viel Dampf entwickeln, daß der Rückflußkühler nicht zum Kondensieren ausreicht, verwendeten wir eine Außenkühlung des Gefäßes mit fließendem Wasser. Diese war in allen von uns untersuchten Fällen ausreichend. Bei Flüssigkeiten wie $SiCl_4$, PCl_3 usw., die mit Wasser heftig reagieren können, ist eine Wasserkühlung des Gefäßes nicht anzuraten, da dieses doch manchmal springt. In diesen Fällen verzichtet man entweder ganz auf die Kühlung oder nimmt eine nicht reaktionsfähige Kühlflüssigkeit, die durch einen Umlaufthermostaten gekühlt und bewegt wird.

Bei der Durchführung mehrerer Versuche in einem Gefäß wird dessen Boden, vor allem in der Nähe der Elektroden, durch die während des Versuches herumgeschleuderten Siliciumteilchen, mattgeschliffen. Dies hat aber auf die Versuche keinen Einfluß. Wir führten trotzdem nach Möglichkeit nicht zu viele Versuche in einem Gefäß durch, da durch die Kratzverletzungen des Bodens ein Springen des Gefäßes begünstigt werden kann.

Im kräftigen Stickstoffstrom wird das Reaktionsgefäß abgenommen und der flüssige Teil des Inhalts von dem festen Bodensatz in ein Zentrifugenglas abgegossen, welches sofort mit einem Stopfen möglichst dicht verschlossen wird. Die Anwendung zugeschmolzener oder durch Schliffe verschlossener Gefäße war bei den relativ großen Flüssigkeitsmengen von 100–150 ml in der Zentrifuge nicht möglich. Die Stabilität der üblichen Glasgefäße ist den in der Zentrifuge auftretenden Zentrifugalkräften nicht gewachsen. Man zentrifugiert eine dem jeweiligen Versuch entsprechende Zeit und bringt die klare Lösung möglichst bald in einen Schliffkolben unter Stickstoff, aus dem sie dann destilliert wird. Die dabei übergehenden Fraktionen, sowie auch die beim Zentrifugieren und Destillieren verbleibenden festen Rückstände, werden auf ihr Verhalten bzw. ihre Zusammensetzung untersucht.

In dieser Form wurden alle Versuche durchgeführt. Bei den Anfangsversuchen und einigen qualitativen Versuchen wurde die Reaktionslösung mangels einer Zentrifuge ohne Zentrifugieren direkt destilliert.

D. Versuche mit Silicium in Aceton

Bei der elektrischen Hochspannungszerstäubung von Silicium in organischen Lösungsmitteln entsteht nach den Svedbergschen Arbeiten ein Siliciumsol. Da unsere Apparatur im Prinzip der Svedbergschen Versuchsanordnung entspricht, war es für uns interessant, zu ihrer Überprüfung die Versuche von Svedberg zu wiederholen. Diese Probeversuche mußten zeigen, ob wir mit unserer Anlage dieselben Resultate erhalten würden.

Nach den Erfahrungen der Siliciumchemie war eigentlich anzunehmen, daß das verdampfende Silicium bei den auftretenden hohen Temperaturen mit Lösungsmitteln wie Alkohol oder Aceton reagieren würde. Bei den zuerst durchgeführten Versuchen mit Siliciumteilchen in Isopropanol, Isobutanol und Aceton entstanden, wie zu erwarten war, nach 2–5 Minuten lehmgelbe kolloide Lösungen, die den Angaben Svedbergs entsprachen und über Jahre beständig sind.

Zur näheren Untersuchung der Natur der entstandenen Kolloidteilchen benötigten wir größere Substanzmengen, mit deren präparativer Darstellung zunächst begonnen wurde. Die Zerstäubung mußte also mit entsprechenden Silicium- und Lösungsmittelmengen über längere Zeiten durchgeführt werden.

a) Durchführung der Versuche

In das in Abb. 2 dargestellte Reaktionsgefäß werden 45 g zerkleinertes Silicium vom Durchmesser 1–2 mm eingefüllt. Der Boden des Gefäßes ist dann etwa 6–8 mm hoch gleichmäßig bedeckt. Darauf kommen 150 ml Aceton p.a., wie es die Firma Merck liefert. Das Gefäß wird an die Apparatur angesetzt, auf Dichtigkeit geprüft und etwa 30 min lang ein kräftiger Stickstoffstrom durchgeleitet. Nach Verdrängung der Luft drosselt man den Gasstrom und leitet nur sehr langsam Stickstoff ein. Bei den Versuchen mit Aceton ist das Reaktionsgefäß von außen durch fließendes Leitungswasser gekühlt.

Ist die Apparatur so weit vorbereitet, schaltet man den Strom ein, wobei der Regeltransformator auf niedrige Spannung eingestellt ist. Man steigert nun die Spannung so weit, daß in dem Reaktionsgefäß ein gleichmäßiges, kräftiges Funkenspiel zwischen den Siliciumteilchen auftritt. Dies ist bei Beginn des Versuches im allgemeinen der Fall, wenn an dem Gefäß eine Spannung von etwa 2–2,5 kV liegt. Die Stromstärken, die im Primärstromkreis des Regeltransformators gemessen werden, betragen dann gewöhnlich zwischen 6 und 10 A. Das Ampèremeter zeigt ein dauerndes Schwanken (Pendeln). Nach ungefähr 3 min steigt der Strom plötzlich stark an und erreicht Werte zwischen 15–25 A. Besteht die Gefahr, die Anlage zu überlasten, kann man durch Zurückschalten der Spannung die Stromstärke drosseln. In dem Reaktionsgefäß treten gleichzeitig sehr starke, an den Elektroden lichtbogenähnliche Funken auf. Diese Erscheinung hält 2 min an, dann sinken die Stromwerte wieder auf 8–10 A. Wodurch dieser kurzzeitige starke Stromdurchgang, der bei den Aceton/Silicium-Versuchen auftritt, hervorgerufen wird, konnten wir leider nicht feststellen. Mit der Bewegung der Siliciumteilchen dürfte er kaum zusammenhängen, da diese von Anfang an gut durcheinander gewirbelt werden und auch die Flüssigkeit meist kräftig siedet. Im weiteren Verlauf des Versuches sinkt die Stromstärke allmählich ab. Ist sie bis auf 4–5 A abgesunken, oder setzt das Funken aus, was öfters vorkommt, so wird die Spannung höher geschaltet, bis wieder ein gleichmäßiger Funkendurchgang auftritt. Die Versuchsdauer hängt davon ab, wie schnell die Siliciumteilchen zerkleinert werden und durch den entstehenden Schlamm der Widerstand so groß wird, daß kein Funkenspiel mehr aufrecht erhalten werden kann. Bei unserer Anlage betrug die Versuchsdauer der Acetonversuche im Durchschnitt 2 Stunden, wobei die Spannung bis auf etwa 5 kV gesteigert wurde. Die Spannung weiter zu erhöhen, hat wenig Sinn, da dann nur noch einzelne sehr kräftige Funken übergehen, die wenig Reaktionsmöglichkeiten bieten, und außerdem die Gefahr besteht, daß das Gefäß zertrümmert wird.

b) Qualitative Untersuchungen

In den vorgeschalteten Kühlfallen scheidet sich nur wenig ab. Die mit flüssiger Luft gekühlte Falle enthält geringe Mengen unter 0 °C absiedender organischer, siliciumfreier Substanzen, die nicht näher bestimmt wurden. Der Flüchtigkeit, Brennbarkeit und Leuchtkraft der Flamme nach dürfte es sich wohl um Verbindungen wie Äthan, Äthylen, Azetylen usw. handeln. Die unmittelbar an das Reaktionsgefäß anschließende, mit Kohlensäureschnee/Aceton gekühlte Falle enthält wenig Aceton, das meist noch durch feinste mitgerissene feste Teilchen getrübt ist und mit der Reaktionslösung zusammen weiter untersucht wird.

Ist der Versuch beendet, wird die Reaktionslösung meist über Nacht stehen gelassen, damit sich die groben Teilchen absetzen können. Dann wird die Lösung von dem festen Bodenkörper, der im wesentlichen aus einem Schlamm feinster Siliciumkugeln besteht, abgegossen. Destilliert man die Lösung, wie sie aus dem Reaktionsgefäß kommt, so geht praktisch die gesamte Flüssigkeit bei 55–58 ° (Aceton) über, und es bleibt ein spröder, fester, braun bis schwarzer Rückstand zurück. Dieser wird dreimal mit wasserfreiem Pentan aufgeschlämmt und wieder abzentrifugiert, wobei sich die festen Teilchen leicht abscheiden lassen. Läßt man sie an der Luft trocknen, erhält man einen lockeren braunen Rückstand, der leicht zu Pulver zerfällt. Wird er im Reagensglas erhitzt, treten weiße Nebel einer brennbaren Substanz auf. Erhitzt man stärker, dann glüht das Pulver bei etwa 300–400 ° plötzlich auf und glüht allein ohne weitere Wärmezufuhr durch die ganze Masse weiter, wobei die Abgabe organischer Dämpfe sich verstärkt. Es bleibt ein schwarzes Pulver zurück. Dieses Verglimmen tritt sowohl an der Luft als auch unter Stickstoff auf. Der röntgenographischen Untersuchung des Produktes vor und nach dem Verglimmen nach handelt es sich nicht um einen Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand.

Sowohl die unbehandelte als auch die verglimmte Substanz geben bei Zusatz von Ammoniak in Wasser eine deutliche Gasentwicklung. Diese kann eigentlich nur durch vorhandene Si-Si- bzw. Si-H-Bindungen hervorgerufen werden, da elementares Silicium mit Ammoniak praktisch nicht reagiert.

Die entstandene disperse Phase besteht also aus einer Siliciumverbindung, die außerdem eine Kohlenstoffverbindung enthält.

Um die festen Bestandteile der nach dem Funkendurchgang verbleibenden Reaktionslösung ohne weiteres Erhitzen zu erhalten und festzustellen, ob das Kolloid einheitlich ist oder ein Gemisch vorliegt, wurde die Lösung nach dem Versuch zentrifugiert. Nach 15 min (bei 3000 U/min) hat sich etwa die Hälfte der festen Substanzen als gelbbrauner Niederschlag abgeschieden. Da die Lösung aber noch Teilchen enthält, wird weitere 3 Stunden zentrifugiert. Der Niederschlag

Abb. 6. Schichtung des Zentrifugates, Vergr. 33fach

hat sich dann fast verdoppelt und zeigt eine schöne Schichtung (Abb. 6). Über der zuerst abgeschiedenen gelbbraunen Schicht befindet sich eine dünne intensiv grüne, daran anschließend eine etwas breitere graugrüne, blaurote und zum Schluß schwarze Schicht mit glänzender Oberfläche. Darüber verbleibt eine kolloidale gelbbraune Lösung, die abgegossen wird.

Wenn aus dem festen Rückstand allmählich das Lösungsmittel verdampft, hebt sich die dunkle gelartige Schicht unter Bildung von Rissen von der gelben Schicht ab und läßt sich leicht entfernen. Die stark farbigen Zwischenschichten scheinen nur Mischungsübergänge zwischen der gelben und schwarzen Schicht zu sein. Man erkennt also beim Zentrifugieren, daß die festen kolloiden Teilchen der Reaktionslösung aus wenigstens zwei, zumindest im Aussehen verschiedenen Substanzen bestehen.

c) Quantitative Untersuchungen

Wir versuchten daraufhin, von vornherein eine Trennung der Substanzen durch fraktioniertes Zentrifugieren zu erzielen. Die Reaktionslösung wurde dazu bei 3000 U/min in verschieden langen Zeitintervallen zentrifugiert.

Dadurch ließen sich 3 Fraktionen isolieren:

1. Man zentrifugiert zunächst so lange die gelbbraune Substanz ab, bis sie oberflächlich einen grauen Anflug der zweiten Substanz zeigt. Nach 15 min ist dies der Fall, und die gelbbraune Substanz hat sich fast vollständig abgeschieden. In ihrer Konsistenz erinnert sie an feuchtes Kieselgur.

2. Die überstehende Lösung wird abgegossen und weitere 3–5 Stunden mit 3000 U/min zentrifugiert. Dabei scheidet sich ein schwarzer gelartiger Körper ab.

3. Es verbleibt eine gelbbraune kolloide Lösung, aus der wir mit der uns zur Verfügung stehenden Zentrifuge nichts mehr abscheiden konnten.

Diese 3 Fraktionen wurden nun näher untersucht.

Fraktion 1

Die erste gelbbraune leicht auszentrifugierbare Substanz enthält sicher die gröbsten Teilchen des in der Reaktionslösung vorhandenen Sols. Man muß auch damit rechnen, daß noch geringe Mengen feiner Siliciumkugeln darin enthalten sind, denn beim Abgießen der Reaktionslösung vom Bodenkörper läßt es sich nie ganz vermeiden, daß geringe Mengen des doch sehr feinen Siliciumschlammes mitgerissen werden. Der Niederschlag sieht trotzdem sehr gleichmäßig und einheitlich aus.

Da ein mehrfaches Aufschlämmen des Rückstandes mit verschiedenen Lösungsmitteln wie Benzol, Pentan, Aceton und Äther und jedesmaliges Auszentrifugieren für eine Reinigung des Produktes nicht genügend erschien, wurde die Substanz im Soxhlet mit Aceton längere Zeit extrahiert. Die lufttrockene gelbbraune Substanz unterwarfen wir anschließend der Verbrennung im Sauerstoffstrom bei etwa 800 °C. Dabei tritt eine nur unvollständige Verbrennung der Substanz auf, was an der graubraunen Färbung des Rückstandes erkennbar ist. Unter dem Mikroskop sieht man (30fach) braune glasige Gelteilchen, schwarze Klümpchen und weiße Flocken nebeneinander. Kocht man den Rückstand mit 2n NaOH, so bildet sich unter Gasentwicklung (aus noch vorhandenem Silicium) ein schwarzbraunes Sol. Diese Lösung riecht unangenehm brenzlich, enthält also noch organische Substanzen.

Um eventuell eine bessere Trennung der siliciumhaltigen Komponente von der organischen zu erreichen, versuchten wir, bei der aus den nächsten Versuchen erhaltenen Substanz das Auswaschen unter der Einwirkung von Ultraschall vorzunehmen. Dazu wurde die abzentrifugierte gelbbraune Substanz in einem Kolben 4mal mit frischem Aceton p.a. versetzt, jeweils 10 min mit Hilfe von Ultraschall aufgeschlämmt und anschließend abzentrifugiert. Durch den Ultraschall wird nur ein Teil (etwa 40%) der Substanz richtig aufgewirbelt. Der Rest bleibt in gröberen Flokken zurück. Beim letzten Aufschlämmen wurde daher nur der aufgewirbelte feine Anteil abgegossen und abzentrifugiert (Tab. 1, Anal. 1, 2). Der gröbere Bodensatz wird noch einmal 35 min mit Aceton und 10 min mit Äther ultrabeschallt und abzentrifugiert (Tab. 1 Anal. 3, 4). Vor dem Analysieren trockneten wir die beiden so erhaltenen Proben im Hochvakuum bei 50° bis zur Gewichtskonstanz. Dabei wurden die Substanzen braun und porös und ließen sich in der Reibschale leicht zu einem sehr feinen, sehr leichten braunen Pulver zerreiben.

Um den Einfluß einer längeren Ultraschallbehandlung zu untersuchen, wurde noch eine Probe der Substanz mit Aceton 4mal je 30 min und einmal mit Äther 10 min

Tabelle 1

Nr.	Substanz	Einwaage	Auswaage						Atomverhältnis
			H_2O	H_2	CO_2	C	Rückst.	Si	Si:C:H:O
		mg	mg	%	mg	%	mg.	%	
1.	1. Zentrif.	45,08	11,80	2,9	35,07	21,2	42,32	43,8	1:1,13:1,86:1,28
2.		43,10	11,14	2,9	32,92	20,9	40,17	43,5	1:1,12:1,87:1,32
3.		43,86	11,84	3,0	35,64	22,2	42,02	44,7	1:1,16:1,88:1,18
4.		50,85	13,27	2,9	40,84	21,9	48,20	44,3	1:1,16:1,84:1,22
5.		43,80	11,58	3,0	33,77	21,0	41,06	43,8	1:1,12:1,92:1,29
6.		43,86	12,41	3,2	24,10	21,1	—	—	
7.		53,22	14,51	3,1	41,95	21,5	48,22	42,3	1:1,18:2,05:1,37
8.		47,06	13,91	3,3	37,55	21,8	42,39	42,1	1:1,21:2,19:1,37

ultrabeschallt, abzentrifugiert und im Hochvakuum bei 50° getrocknet (Tab. 1 Anal. 5, 6). Zum Vergleich schlämmten wir eine Substanzprobe ohne Ultraschall 5mal mit Aceton gut auf, zentrifugierten jeweils ab und trockneten wieder im Hochvakuum bei 70° (Tab. 1 Anal. 7, 8).

Unterwirft man die so gewonnenen, verschiedenen trockenen Produkte der quantitativen Verbrennung im Sauerstoffstrom bei 800°, so stimmen die gefundenen Werte für H, C und Si weitgehend überein[1]). Es scheint sich also um eine Substanz konstanter Zusammensetzung zu handeln, deren C- und H-Gehalt praktisch unabhängig von der Art des Auswaschens ist. Leider erweist sich bei allen Verbrennungsanalysen dieser Substanz, daß der Rückstand noch grau ist, d. h., daß er noch unverbrannte Bestandteile enthält. Es dürfte sich allerdings im wesentlichen um elementares Silicium handeln. Der Versuch, die Substanz mit $PbCrO_4$ zu verbrennen, um eventuell vorhandenes SiC aufzuschließen, führte zu keinen eindeutigen Ergebnissen.

Aus den durchgeführten Analysen läßt sich, trotz der unvollständigen Verbrennung, zumindest sagen, daß die erste Fraktion Si, C, H und O enthält.

Fraktion 2

Die zweite, beim Zentrifugieren gewonnene Fraktion, die einen schwarzen gelartigen Körper darstellt, wird 2 bzw. 3mal mit Aceton und einmal mit Äther gründlich aufgeschlämmt, jeweils abzentrifugiert und im Hochvakuum bei 60–70° 3½ Stunden getrocknet. Bei einer Probe der Substanz wird zum Aufschlämmen Ultraschall benützt. Unterwirft man die so erhaltenen leichten, porösen, schwarzen Flocken der Verbrennung im Sauerstoffstrom bei 800°, so verbleibt ein hell ockerfarbener feiner Rückstand. Unter der Lupe bei 30facher Vergrößerung erkennt man, daß dieser Rückstand aus bräunlichen, durchsichtigen Gelteilchen besteht (Abb. 7). Vergleicht man die ersten

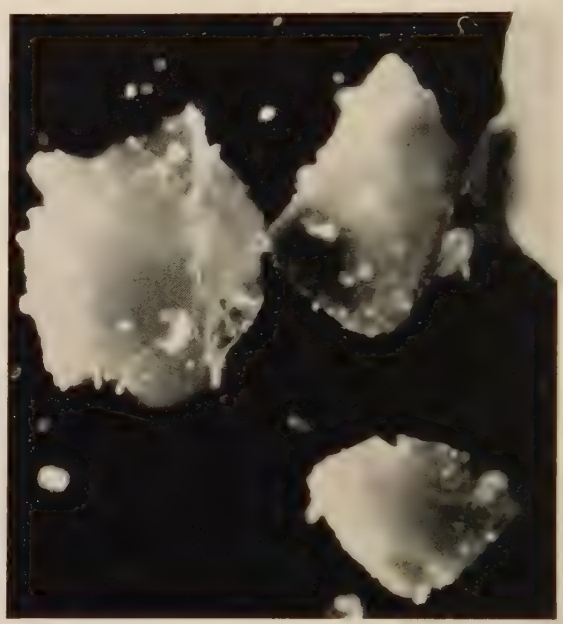


Abb. 7. Gelteilchen der 2. Fraktion nach der Verbrennung. Vergr. 145fach

Analysen (Tab. 2 Anal. 1, 2, 3) mit solchen, die mit derselben Substanz einige Zeit später durchgeführt wurden (Tab. 2 Anal. 4, 5, 6), erkennt man, daß der Sauerstoffgehalt der Substanz angestiegen ist, d. h. die Substanz ist an der Luft in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung nicht beständig. Das ist alles, was man aus einer Gegenüberstellung dieser beiden Proben schließen kann. Die Analysen sind aber nicht geeignet, auf einen

[1]) Die Genauigkeit der Analysen unserer kolloiden Substanzen läßt sich nicht mit der Genauigkeit der Analysen einheitlicher organischer Substanzen vergleichen.

Tabelle 2

Nr.	Substanz	Einwaage	Auswaage						Atomverhältnis
			H_2O	H_2	CO_2	C	Rückst.	Si	
		mg	mg	%	mg	%	mg	%	Si:C:H:O
1.	2. Zentrif.	39,58	12,57	3,6	35,26	24,3	35,96	42,4	1:1,34:2,38:1,23
2.	frisch	40,25	12,81	3,6	36,39	24,6	36,52	42,4	1:1,35:2,38:1,22
3.		36,70	11,92	3,6	33,84	25,2	33,17	42,2	1:1,39:2,39:1,20
4.	2. Zentrif.	63,14	19,90	3,5	52,88	22,9	52,51	38,9	1:1,38:2,52:1,56
5.	gealtert	71,87	22,58	3,5	59,62	22,7	61,02	39,6	1:1,34:2,48:1,51
6.		48,50	15,10	3,5	40,78	22,9	39,64	38,2	1:1,40:2,57:1,62
7.	2. Zentrif. + PbO	47,08 1,54418 g	16,36	3,9	47,06	27,3	35,23	35,0	1:1,83:3,13:1,69
8.	+ PbO	43,29 1,37648 g	14,64	3,8	42,78	27,0	32,25	34,8	1:1,81:3,06:1,73

näheren Vergleich der Substanzen einzugehen. Vergleicht man die mit Alkalien entwickelten Wasserstoffmengen (Tab. 6, Anal. 4, 5), die den vorhandenen Si-Si- bzw. Si-H-Bindungen entsprechen müssen, so sieht man, daß sowohl die frische als auch die längere Zeit an der Luft gelagerte Substanz praktisch das gleiche Atomverhältnis von Silicium zu entwickeltem Wasserstoff aufweisen. Das bedeutet, daß der an der Luft aufgenommene Sauerstoff nicht an Si-Si- bzw. Si-H-Bindungen gelagert, sondern von der organischen Komponente aufgenommen wird. Dies ist verständlich, da bekanntermeise beim Behandeln organischer Flüssigkeiten mit Hochspannungsentladungen (Flüssigkeitsdampf mit Glimmentladung) stark ungesättigte Verbindungen entstehen, die selbsttrocknende Eigenschaften haben, d. h. Sauerstoff aufnehmen können. Die Sauerstoffaufnahme unserer Produkte geht in relativ kurzer Zeit (einige Tage) bis zu einem bestimmten Wert und steigt dann praktisch nicht mehr an. Eine am Ende vorliegender Arbeit durchgeführte Verbrennungsanalyse der mehrere Monate alten Substanz ergab keine weitere Veränderung ihrer Zusammensetzung. Der bei der Wasserstoffbestimmung der frischen Substanz gefundene Siliciumwert stimmt sehr gut mit dem bei der Verbrennung gefundenen überein. Eine zweite, später durchgeführte Wasserstoffbestimmung ließ auch in diesem Falle das Absinken des Siliciumwertes, d. h. Ansteigen des Sauerstoffgehaltes, erkennen (Tab. 6, Anal. 4, 5).

Bei der normalen Durchführung der Verbrennungen waren wir vor einer eventuellen Bildung von SiC und damit zu niedrigen C-Werten nicht sicher. Darum führten wir einige Analysen unter Zusatz von im Sauerstoffstrom erhitztem, reinem PbO durch. Das PbO wurde auf seine Eignung für die Verbrennung, d. h. Abwesenheit flüchtiger Bestandteile, durch Blindanalysen geprüft. Wir stellten fest, daß zur Erzielung sicher reproduzierbarer Analysenwerte bei unseren Substanzen mindestens die 30fache Gewichtsmenge an PbO zugefügt werden mußte. Die dann erhaltenen Analysenwerte zeigen deutlich höhere C- und H-Werte, als sie ohne Zusatz von PbO erhalten wurden (Tab. 2, Anal. 7, 8). Man muß also annehmen, daß erst durch den Aufschluß der Substanz die gesamte organische Komponente der Verbrennung zugänglich wird und nur die so gewonnenen Analysen die wirkliche Zusammensetzung der Substanz wiedergeben.

Fraktion 3

Die dritte Fraktion, die nach dem Zentrifugieren verbleibende gelbbraune, durchsichtig kolloide Lösung wird im Wasserbad bei 70–80° eingedampft. Weitaus die Hauptmenge geht bei 56–57° (Aceton) als farblose Flüssigkeit über. Im Destillationskolben verbleibt eine braunrote, leicht viskose Flüssigkeit, die unangenehm stechend riecht. Streicht man eine dünne Schicht dieser Substanz auf Glas, so trocknet sie innerhalb einiger Stunden zu einer klaren, gelben, geruchlosen Lackschicht auf, die sich nach 24 Stunden gerade noch mit dem Fingernagel ritzen läßt. Bringt man eine solche trockene Lackschicht einige Stunden unter Wasser oder noch besser Aceton, so löst sich ein Teil heraus, und es bleiben feste, farblose, perlmutterglänzende, dünne Blättchen zurück (Abb. 8a–d), Sie lassen sich leicht zerbrechen. In der Flamme verbrennen die trockenen Blättchen unter Aufzischen (wie Schießbaumwolle) und Zurücklassen eines spröden schwarzen Rückstandes. Behandelt man eine Lackschicht oder auch die Blättchen mit Ammoniak oder Natronlauge, werden sie unter Gasentwicklung zerstört. Dies läßt, ebenso wie das Verpuffen in der Flamme, auf das Vorhandensein von Si-Si-Bindungen neben Sauerstoff-haltigen Liganden in der Substanz schließen. Sogar mehrere Monate alte Lackschichten entwickeln mit Ammoniak Wasserstoff, d. h. die Si-Si-Bindungen sind in der Schicht gegen den Luftsauerstoff weitgehend geschützt. Vergleicht man die Werte der Verbrennungsanalysen des Lackes und der Blättchen (Tab. 4, Anal. 1–4), so ergibt sich, daß beim Behandeln des Lackes mit Aceton nur organische, siliciumfreie Substanz herausgelöst wird. Der Siliciumwert der Analysen der Blättchen steigt gegenüber dem Siliciumwert des Lackes genau so viel an, wie C, H und O zusammen abnehmen.

Erhitzt man die nach dem Abdestillieren des Acetons verbleibende braunrote Flüssigkeit, die den Lack gibt, weiter im Ölbad bis 130°, so geht noch eine farblose klare Fraktion über, die bei etwa 63° siedet. Sie riecht unangenehm stechend, löst sich klar in Wasser und gibt mit Ammoniak keine erkennbare Reaktion. Als Rückstand der Destillation verbleibt ein dunkelbraunes Gel, das noch Flüssigkeit enthält und stechend riecht. Das Gel wird im Soxhlet 8 Tage mit Aceton, bei einmaliger Erneuerung des Acetons, und anschließend 5–6 Stunden mit Äther extrahiert.

Nach der Extraktion werden die braun-

Abb. 8a. Abgekratzte Lackschicht. Vergr. 42fach

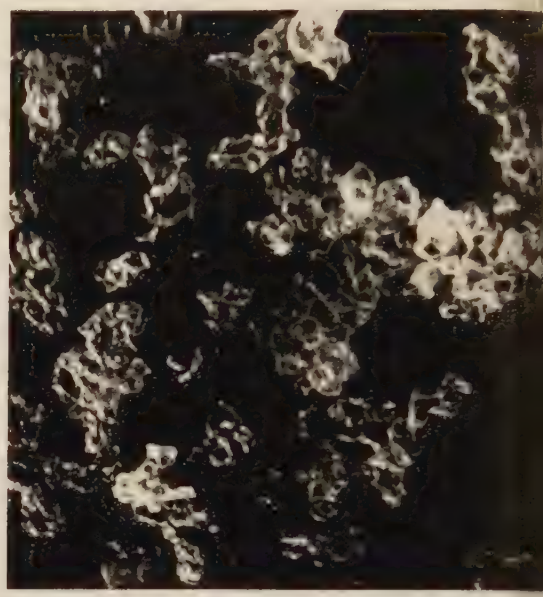


Abb. 8c. Mit Aceton abgelöste Lackteilchen. Vergr. 42fach

Abb. 8b. Verbrennungsrückstand abgekratzte Lackschicht. Vergr. 42fach

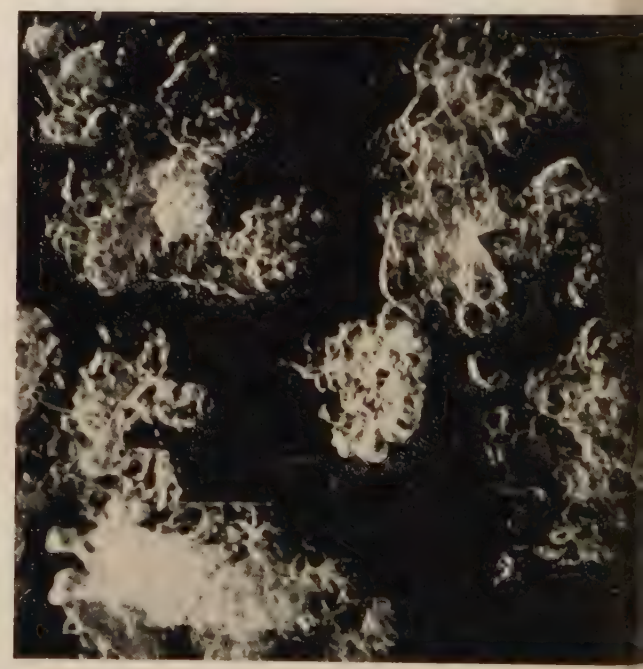


Abb. 8d. Verbrennungsrückstand abgelöste Lackteilchen. Vergr. 42fach

schwarzen Gelteilchen (das Gel wird beim Extrahieren dunkler) in einem Kolben mit einer vorgeschalteten mit flüssiger Luft gekühlten Falle einige Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Daran wurde noch eine 5stündige Trocknung im Hochvakuum bei Temperaturen bis 70° bis zur Gewichtskonstanz angeschlossen. Ein Teil des so getrockneten Gels wird gepulvert und der Verbrennung unterworfen (Tab. 3, Anal. 1, 2). Die braunen, glasigen, gelartigen, wie Kolophonium aussehenden Teilchen sind nach der Verbrennung praktisch farblos und sehen unter dem Mikroskop wie gewöhnliches Kie-

Tabelle 3

Substanz	Einwaage mg	Auswaage H_2O mg	H_2 %	CO_2 mg	C %	Rückst. mg	Si %	Atomverhältnis Si:C:H:O
Gel	46,40	19,94	4,8	54,39	32,0	32,74	33,0	1:2,27:4,08:1,60
	49,26	21,30	4,8	57,32	31,8	34,85	33,1	1:2,25:4,07:1,60
Gel mit NH_3 behandelt	51,30	22,04	4,8	58,90	31,4	34,64	31,5	1:2,33:4,28:1,79
	41,24	18,06	4,9	47,78	31,6	27,86	31,6	1:2,34:4,35:1,77
Gel Zersetzungsrückstand	45,55	16,54	4,1	33,08	19,8	34,16	35,0	1:1,32:3,29:2,06
Gel verglimmt	51,80	16,96	3,7	54,50	28,7	40,74	36,7	1:1,83:2,83:1,48

lgel aus. Behandelt man den Verbrennungsckstand mit Flussäure, so läßt er sich praksch völlig verflüchtigen, besteht also aus O_2. Daraus ergibt sich, daß auch die dritte raktion aus Si, C, H und O besteht, wobei e Kohlenstoffverbindung im Verhältnis zu en ersten beiden Fraktionen zugenommen at.

Beim Vergleich der Analysen ergibt sich, aß alle 3 Fraktionen Si, C, H und O entalten. Die Analysen der 2. und 3. Fraktion eben die quantitative Zusammensetzung ieser Substanzen an.

) Versuche zur Zerlegung der Substanz in einzelne Komponenten

Die Analysen der einzelnen Fraktionen aben ergeben, daß die Substanzen sowohl us einer anorganischen wie auch einer orgaischen Komponente zusammengesetzt sind. s lag daher nahe, Versuche zur Trennung ieser Komponenten durchzuführen. Es wurden dazu folgende Wege eingeschlagen:

1. Versuch, durch thermische Behandlung ie organische Komponente abzudestillieren.
2. Behandlung mit Flussäure zur Abtrenung der anorganischen Komponente (Si).
3. Behandlung mit Ammoniak bzw. Natronlauge zur Spaltung der Substanzen.

. *Thermische Behandlung der Substanzen*

Erhitzt man Proben der Fraktionen 1 oder im Reagenzglas, so treten flüchtige, aromatisch brenzlig riechende Nebel auf, die sich an der Flamme entzünden lassen. Es werden also organische Verbindungen abgespalten. Es lag nun nahe, diese Verbindungen in einem geeigneten Gefäß aufzufangen und der Verbrennung zu unterwerfen.

Zu diesem Zweck wurde eine Zersetzungsapparatur (Abb. 9) gebaut, die aus einem kleinen Kölbchen (etwa 15 ml) für die Substanz *A* und einigen angeschlossenen Kühlfallen *B*, *C*, *D*, *E* bestand. Verwendet wurde Jenaer Glasrohr von nur etwa 5 mm Außendurchmesser, um das Volumen möglichst klein zu halten.

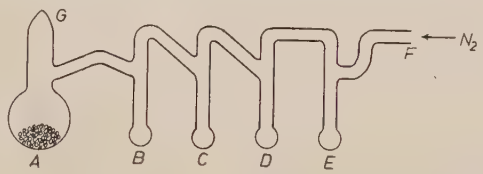


Abb. 9. Apparat zum Nachweis der Pyrolyseprodukte der aus den kolloiden Lösungen abgeschiedenen festen Substanzen

Der Kolben *A* wird zu etwa $^1/_3$ mit der trockenen Substanz gefüllt. Dann läßt man von *F* aus Stickstoff durchströmen, bis die Apparatur luftfrei ist, und schmilzt bei *G* zu. Falle *B* wird mit Kohlensäureschnee/Aceton, Falle *E* mit flüssiger Luft gekühlt und die Substanz in *A* langsam bis zur schwachen Rotglut erhitzt. Bei *B* sammeln sich einige Tropfen (etwa 0,3 ml) einer hellgelben Flüssigkeit, in der sich bei starkem Kühlen wenige Kristalle abscheiden. Bei *E* sammeln sich einige Kristalle an. Entfernt man die flüssige Luft, so verdampfen diese zu einem brennbaren Gas, das, je länger man verdampfen läßt, eine immer stärker rußende Flamme gibt. Es dürfte sich um organische Verbindungen wie Äthylen, Acetylen oder dergleichen handeln.

Die in der Falle *B* abgeschiedene Substanz wird nach *C* überdestilliert und der Verbrennung unterworfen. Dabei ergibt sich, daß die aus unseren Sub-

Tabelle 4

Nr.	Substanz	Einwaage mg	Auswaage H_2O mg	H_2 %	CO_2 mg	C %	Rückst. mg	Si %	Atomverhältnis Si:C:H:O
.	Lack	42,13	22,02	5,9	62,34	40,4	17,90	19,8	1:4,77:8,36:3,00
.		41,82	22,11	5,9	62,48	40,7	17,96	19,9	1:4,78:8,32:2,95
.	Lack in Aceton gelöst	41,82	19,52	5,2	52,75	34,4	24,69	27,6	1:2,91:5,29:2,08
.		49,00	22,82	5,2	61,16	34,1	28,58	27,3	1:2,92:5,34:2,15

stanzen abgespaltene organische Komponente im wesentlichen aus C und H besteht. Je älter die verwendeten Zentrifugate sind, desto höher wird der Sauerstoffgehalt der abgespaltenen organischen Komponente, d. h. man sieht auch in diesem Falle, daß zumindest ein Teil des aufgenommenen Sauerstoffs an die organische Substanz gelagert wird (Tab. 5). Flüchtige Siliciumverbindungen treten nicht in Erscheinung.

Bringt man nach der Destillation eine Probe des festen grauschwarzen Rückstandes aus *A* in ein schwer schmelzbares Reagenzglas und erhitzt vor dem Gebläse bis zur Rotglut, so tritt noch eine Gasentwicklung auf, erkennbar an den Bewegungen des Pulvers, die an siedende Flüssigkeiten erinnern. Die Gase bzw. verdampfenden Flüssigkeiten sind mit leuchtender Flamme brennbar und haben einen ähnlichen Geruch wie heißes Paraffin. Der feste Rückstand wird beim Glühen tiefschwarz. Er ist von Wasser nicht benetzbar und gibt sowohl mit Ammoniak wie auch Natronlauge, von denen er benetzt wird, eine gute Gasentwicklung. Beim Kochen mit NaOH verstärkt sich diese sehr, und es verbleibt eine tiefdunkelbraune Lösung, in der man nach Verdünnen mit Wasser kleine schwarze Teilchen schwimmen sehen kann. Die Gasentwicklung mit Ammoniak läßt erkennen, daß auch in der geglühten Substanz immer noch Si-Si- oder Si-H-Bindungen vorhanden sein müssen.

Durch das Erhitzen der Substanz wird also ein großer Teil der organischen Komponente in Form von kleineren Bruchstücken frei. Die unveränderte organische Komponente läßt sich auf diese Weise aber nicht isolieren, sie ist nicht einfach abdestillierbar.

Tabelle 5

Zentrifugat 1, ausgetriebene organische Substanz		
Einwaage:	19,99 mg	
Auswaage:	24,18 mg H_2O	13,5% H
	56,35 mg CO_2	77,0% C
	Rückstand innerhalb der Fehlergrenze	
Atomverhältnis	C:H:O = 1:2,1:0.09	
Zentrifugat 2, ausgetriebene organische Substanz		
Einwaage:	47,79 mg	
Auswaage:	50,60 mg H_2O	11,9% H
	123,65 mg CO_2	70,6% C
	0,00 mg Rückstand	
Atomverhältnis	C:H:O = 1:2,0:0,19	
Zentrifugat 2, ausgetriebene organische Substanz		
Einwaage:	28,15 mg	
Auswaage:	27,52 mg H_2O	11,0% H
	67,02 mg CO_2	65,0% C
	0,02 mg Rückstand	
Atomverhältnis	C:H:O = 1:2,01:0,28	

2. Behandlung der Substanzen mit Flussäure

Um die organische Substanz ohne stärkeres Erhitzen von dem Silicium zu trennen, wurden Proben der Zentrifugate 1 und 2 mehrmals mit Flussäure im Wasserbad behandelt. Gleichzeitig mit der Flussäure setzten wir einige ml verschiedener Lösungsmittel zu, um die Oberfläche der Teilchen von organischen Substanzen möglichst frei und der Einwirkung der Flussäure zugänglich zu machen.

Auf diese Weise konnten bei verschiedenen Proben 45–60% der eingewogenen Substanz verflüchtigt werden. Es verblieb dann ein schwarzer Rückstand. Als wir diesen der Verbrennung unterwarfen, stellte sich heraus, daß die Substanz immer noch zwischen 30 und 40% Silicium enthielt, das durch die Flussäure nicht angegriffen war. Als Analysenrückstand verblieb ein schwach bräunliches mörtelstaubähnliches Pulver, in dem noch einzelne glasige Gelteilchen erkennbar waren. Mit Flussäure ließ es sich zum größten Teil verflüchtigen, bestand also aus SiO_2. Der dann noch verbleibende braune Rest ist im wesentlichen Fe_2O_3, welches in heißer conc. HCl mit gelber Farbe löslich ist und nach angestellten Blindversuchen hauptsächlich aus der verwendeten Flussäure stammte.

Leider sind die gefundenen C- und H-Werte nicht verwendbar, da die Substanz nach dem Abdampfen immer noch HF enthält, die bei der Analyse stört, sich aber vorher bei auch mehrstündiger Erwärmung der Substanz auf 80° im Hochvakuum nicht entfernen läßt.

Versetzt man eine Probe der ursprünglichen mit Flussäure behandelten trockenen Substanz mit Ammoniak oder NaOH, so tritt keine Gasentwicklung auf. Es ist anzunehmen, daß durch die Einwirkung der Flussäure das gesamte, oberflächlich erreichbare SiO_2 herausgelöst wird. Dabei bildet sich um die Teilchen eine immer dickere Schicht der auch in organischen Lösungsmitteln unlöslichen, sehr fest am Silicium haftenden organischen Reste aus. Diese Schicht wird schließlich so dick und dicht, daß weder durch Flussäure das SiO_2 erreicht, noch durch Alkalien aus den Si-Si bzw. Si-H-Bindungen Wasserstoff freigemacht werden kann. Erst durch die Verbrennungsanalyse wird die organische Schicht entfernt und das eingekapselte SiO_2 freigelegt, welches sich nunmehr mit Flussäure verflüchtigen läßt.

3. Spaltung durch Alkalien

Behandelt man eine Probe des frischen, extrahierten und getrockneten Gels mit Ammoniak, so entwickelt sich Wasserstoff, ohne daß die Gelteilchen zerfallen. Die so behandelte Substanz wird mit Aceton gut gewaschen und mehrere Stunden im Hochvakuum bei 80° getrocknet. Führt man nun eine Verbrennungsanalyse (Tab. 3, Anal. 3. 4) durch, zeigt sich, daß die Substanz nur etwas Sauerstoff aufgenommen hat, d. h. daß die Si-Si- bzw. Si-H-Bindungen oxydiert worden sind. Die Menge der angelagerten organischen Bestandteile hat sich durch die Behandlung mit Ammoniak aber nicht verändert. Die organischen Reste scheinen also in irgendeiner Form ziemlich fest mit dem Silicium verbunden zu sein.

handelt man das Gel statt mit Ammo- mit 2n NaOH, so zerfallen die Teilchen r Wasserstoffentwicklung vollständig, man erhält eine trübe, kolloid erschei- le, schwarzbraune Lösung.

im Zentrifugieren scheidet sich aus ihr in geringer e ein dunkler Niederschlag ab, der mit Aceton wieder in Lösung geht. Die gesamte Zersetzungs- g wird bis zur sauren Reaktion mit Salzsäure ver- abfiltriert und der Rückstand mit heißem Wasser Aceton gut ausgewaschen. Anschließend wird im vakuum bei 80° getrocknet. Wir erhielten so eine aue lockere Substanz, die der Verbrennung unter- n wurde (Tab. 3, Anal. 5).

iese ergibt, daß auch die mit Natron- e behandelte Substanz immer noch eine ere Menge organischer Bestandteile ent- . Leider läßt es sich in diesem Falle nicht eutig klären, ob diese organischen Sub- zen direkt an Silicium oder nur adsorp- an die gefällte Kieselsäure gebunden sind. ine saubere Trennung und Isolierung der rganischen und organischen Komponen- unserer Substanzen läßt sich also auch ch Behandlung mit Alkalien nicht er- hen.

Bestimmung der Oxydationsstufe der Sili- ium-Verbindungen durch den mit Alkali ntwickelbaren Wasserstoff

Vie schon mehrfach gesagt, entwickeln alle ktionen bei Zugabe von Ammoniak oder ronlauge Wasserstoff. Um die Anzahl der i- bzw. Si-H-Bindungen zu ermitteln, führten wir quantitative Bestimmungen des mit Ammoniak bzw. Alkali entwickelbaren Wasserstoffs durch.

Dazu wurde eine abgewogene Probe der zu untersuchenden Substanz in einer Wasserstoff-Bestimmungsapparatur (genaue Durchführung der Analysen siehe Kapitel F) zuerst mit Ammoniak und nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung mit 2n NaOH behandelt. Die dabei entstehenden Wasserstoffmengen werden getrennt gemessen (Tab. 6).

Bei dem 1. Zentrifugat kann man auf diese Weise den mit Ammoniak aus den Si-Si- bzw. Si-H-Bindungen freigemachten Wasserstoff von dem mit NaOH aus noch vorhandenem elementarem Silicium entwickelten Wasserstoff unterscheiden. Auch bei dem Zentrifugat 2 und dem Gel, bei denen ein Vorhandensein von elementarem Silicium kaum mehr zu erwarten ist, wird durch Ammoniak nicht der gesamte mit Alkali entwickelbare Wasserstoff freigemacht. Dies rührt wahrscheinlich daher, daß durch den Ammoniak die im Inneren der Gelteilchen liegenden Si-Si-Bindungen nicht alle erreicht werden. Die Teilchen werden erst durch Zugabe von Alkali aufgeschlossen. Bei dem 1. Zentrifugat, das keine erkennbare Gelstruktur aufweist, ist mit diesem Umstand nicht zu rechnen.

Vergleicht man die so erhaltenen Wasserstoffwerte, bzw. das Verhältnis Si:H (wobei das elementare Silicium im 1. Zentrifugat nicht berücksichtigt wird), so erkennt man, daß bei allen drei Substanzfraktionen (1. und 2. Zentrifugat, Gel) dieselbe Anzahl Si-Si-

Tabelle 6

ktion 1

Einwaage	H_2/NH_3 ccm	$H_2/NaOH$ ccm	Glührückst. g	HF behand. Rückstand mg	SiO_2 mg	Si mg gesamt	Si nach $H_2/NaOH$ mg	Si nach H_2/NH_3 mg	$Si_{NH_3}:H_{NH_3}$
0,2122	18,18	30,58	0,2139	11	202,5	94,6	19,1	75,5	1:0,603
0,6400	54,0	92,5	0,6668	12,3	654,2	305,6	57,86	247,7	1:0,546
0,4768	36,68	72,11	0,4962	7	489,2	228,5	45,10	183,4	1:0,5004

ktion 2

Einwaage	H_2/NH_3 ccm	$H_2/NaOH$ ccm	Glührückst. g	HF behand. Rückstand mg	SiO_2 mg	Si mg gesamt	Si nach $H_2/NaOH$ mg	Si nach H_2/NH_3 mg	$Si_{ges.}:H_{ges.}$
0,1734	10,44	6,33	0,1563	–	156,3	73,2	3,954	69,3	1:0,5732
0,2021	12,5	4,3	0,1785	4,7	173,8	81,16	2,69	78,47	1:0,5179

ktion 3 (Gel)

Einwaage	H_2/NH_3 ccm	$H_2/NaOH$ ccm	Glührückst. g	HF behand. Rückstand mg	SiO_2 mg	Si mg gesamt	Si nach $H_2/NaOH$ mg	Si nach H_2/NH_3 mg	$Si_{ges.}:H_{ges.}$
0,1203	6,4	2,0	–	–	–	39,699	aus Anal. 1, Tab. 3		1:0,531
0,2560	13,85	5,03	–	–	–	84,5	berechnet		1:0,559

bzw. Si-H-Bindungen vorliegen muß. Das Verhältnis Si:H liegt in allen untersuchten Fällen bei 1:0,5 bis 0,6, d. h. auf etwa 4 Siliciumatome kommt eine Si-Si- bzw. Si-H-Bindung.

e) Zusammensetzung der Struktur der dispersen Phase

Nachdem im vorhergehenden Teil das bei dem Funkendurchgang zwischen Siliciumteilchen unter Aceton entstehende Sol durch Zentrifugieren und Eindampfen in 3 feste Fraktionen zerlegt und diese qualitativ und quantitativ untersucht worden sind, suchen wir, eine Vorstellung über die Konstitution und Struktur der Kolloidteilchen, so weit das möglich ist, zu gewinnen.

Es ist sicher, daß die Teilchen eine anorganische siliciumhaltige und eine organische Komponente enthalten.

1. Die Siliciumkomponente.

Wesentlich zur Charakterisierung der Siliciumkomponente ist deren Oxydationsstufe. Aufschluß darüber geben die Werte des aus den Substanzen mit Alkalien entwickelbaren Wasserstoffs. Die durchgeführten Analysen (Tab. 6) führen bei allen 3 Fraktionen zu einem Atomverhältnis von Si:H = 1:0,5 bis 0,6, d. h. auf etwa 4 Siliciumatome muß eine Si-Si- bzw. Si-H-Bindung vorhanden sein.

Unter der Annahme, daß alle Bindungen des Siliciums neben den wenigen Si-Si- bzw. Si-H-Bindungen mit Sauerstoff verknüpft sind, müßte das Verhältnis Si:O = 1:1,75 bzw. 1,87 betragen. Die Verbrennungsanalysen der 2. Fraktion (Tab. 2, Anal. 7, 8) zeigen aber, daß das Verhältnis Si:O höchstens 1:1,73 beträgt und bei den Analysen der 3. Fraktion (Tab. 3) sogar noch niedriger liegt. Dabei darf man nicht vergessen, daß in den genannten Fällen die organische Komponente schon Sauerstoff aus der Luft aufgenommen hatte, wie sich aus den Analysen (Tab. 2, Anal. 1–6) ergeben hat. Berücksichtigt man dies, so kommt man zu einem mittleren Verhältnis Si:O = 1:1,37.

Der Sauerstoffgehalt der Substanzen reicht also nicht aus, um die Bindungen des Siliciums abzusättigen. Daraus kann man schließen, daß neben Si-Si- bzw. Si-H- und Si-O-Bindungen noch Si-C-Bindungen vorliegen müssen. Wie aus dem niedrigen Verhältnis Si:C hervorgeht (Anal. Tab. 2 und 3), kann es sich dabei nicht um die Bindung großer organischer Gruppen handeln. Das Vorhandensein unverknüpfter, radikalartiger Si-Bindungen an Stelle von Si-C-Bindungen i nicht möglich, da die Menge des mit Alk entwickelbaren Wasserstoffs dann entspr chend höher sein müßte. Der ursprüngli d. h. vor der Autoxydation der organisch Komponente, in den Substanzen vorhande Sauerstoff ist sicher mit dem Silicium ve knüpft. Dafür sprechen der silicagelartig Charakter und die Löslichkeit der Substa zen in Alkalien.

2. Die Kohlenstoff-Komponente

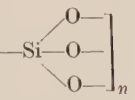
Der Versuch, die Kohlenstoffkomponent unserer Substanzen thermisch abzutrenne führte nur zu Bruchstücken in Form flüch tiger organischer Verbindungen. Diese sin bei einer frisch dargestellten Substanz fas sauerstoffrei. Mit steigendem Alter der Sub stanzen steigt auch der Sauerstoffgehalt de Bruchstücke an. Das Verhältnis C:H bleib dabei aber praktisch gleich (Tab. 5). Da dürfte bedeuten, daß, wie schon oben gesagt die Kohlenstoffkomponente primär keine Sauerstoff enthält. Sie ist aber in der Lage Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, d. h sie enthält C-C-Mehrfach-Bindungen. Darau sind auch die „trocknenden" Eigenschafte der 3. Fraktion bei der Bildung der „Lack schichten" zurückzuführen.

Struktur der Kolloidteilchen

Es erhebt sich nun die Frage, welche Struk tur man bei den Kolloiden annehmen kann Bei der Behandlung der Substanzen mit Fluss säure konnte nur ein Teil der Siliciumkompo nente entfernt werden. Dabei bildet sich schließlich um die Substanzteilchen ein fester Film organischer Substanzen aus Diese sind in den gebräuchlichen Lösungs mitteln nicht löslich. Auch durch Behandeln der Fraktionen mit Natronlauge ist eine Trennung der Silicium- und Kohlenstoffkomponente voneinander nicht möglich. Die Gelteilchen lassen sich durch Alkali in Lösung bringen. Bei Zusatz von Säure werden die Substanzen jedoch nur wenig verändert wieder ausgefällt. Man kann also eindeutig feststellen, daß die organische Komponente fest an der Siliciumverbindung haftet. Der zu geringe Sauerstoffgehalt und das feste Haften der beiden Komponenten aneinander sprechen für die Anwesenheit von Si–C-Bindungen.

Man könnte nach den aus den Analysen gewonnenen Atomverhältniswerten vielleicht eine ähnliche Struktur der Kolloidteilchen annehmen, wie sie bei der Hydro-

von Verbindungen des Typs $RSiCl_3$ auf-
en. Es bildet sich dabei ein gel- oder glas-
ges Polymeres, ein Siliconharz der Grund-
nel



in seinem äußeren Aussehen und auch in
em chemischen Verhalten, z. B. Löslich-
in Alkalien und Wiederausfallen beim
säuern oder Sauerstoffaufnahme bei un-
ättigtem R, an unsere Substanzen er-
ert. Natürlich darf man bei unseren Kol-
lteilchen nicht an einen streng einheit-
en Aufbau denken. Neben Si-O–Si- und
C-Bindungen sind Si–Si- oder Si–H-Bin-
ngen vorhanden. Ebenso besteht die Mög-
keit, daß Si-Atome über Kohlenstoff-
v. Kohlenwasserstoffbrücken aneinander
unden sind. Dies ist verständlich, wenn
n bedenkt, daß beim Funkendurchgang
verschiedensten Radikale gebildet wer-
n, die sich dann beliebig verknüpfen kön-
n.

Daß unsere Substanzen eine ziemlich la-
e Struktur haben, geht aus folgenden Be-
achtungen hervor:

Eine Probe des Gels wird in ein Rohr ge-
acht und dieses gut evakuiert. Erhitzt man
n die Substanz mit kleiner Flamme bis
he beginnende Rotglut (etwa 400°), so
ihen die Teilchen von der heißesten Stelle
ginnend plötzlich für kurze Zeit hellrot auf,
bei Nebel flüchtiger organischer Substan-
n weggehen. Äußerlich ist nach diesem
Verglimmen" auch bei 30facher Vergröße-
ng außer einer Farbvertiefung von braun
ch schwarzbraun keine Veränderung der
bstanz zu erkennen. Eine nach dem Ver-
mmen vorgenommene Verbrennungsana-
se ergibt, daß die Substanz immer noch
ganische Reste, wenn auch in etwas ge-
ngerer Menge, enthält (Tab. 3, Anal. 6).
öntgenaufnahmen, die sowohl mit dem un-
rglimmten wie auch dem verglimmten Gel
urchgeführt wurden, zeigten keine Linien,
e auf einen Übergang vom amorphen in den
istallinen Zustand deuten würden. Ver-
tzt man eine Probe der verglimmten Sub-
anz mit Ammoniak, so tritt eine deutliche
Wasserstoffentwicklung etwa wie bei der un-
rglimmten Substanz auf, d. h. auch die
i–Si- bzw. Si–H-Bindungen müssen zumin-
estens teilweise noch vorhanden sein. Das
erglimmen kann also weder durch eine
nere Oxydation, d. h. Umwandlung von
i–Si- in Si–O–Si-Bindungen, noch durch
einen Übergang vom amorphen in den kri-
stallisierten Zustand hervorgerufen werden.
Man darf daher vielleicht annehmen, daß in
den Gelteilchen eine instabile „energie-
reiche" Struktur vorliegt. Durch das Er-
wärmen bricht das Gefüge der lockeren
Struktur zusammen und geht in ein kom-
pakteres „energieärmeres" Gebilde über,
wobei plötzlich soviel Energie als Wärme
frei wird, daß die Teilchen aufglühen.
Diese Annahme läßt sich nicht ganz von
der Hand weisen, da man erwarten darf,
daß durch die extremen Versuchsbedingun-
gen beim Funkendurchgang instabile „ener-
giereiche" Teilchen entstehen, die sich beim
Abschrecken zu lockeren ungeordneten Struk-
turen verknüpfen.

Die Eigenschaften des Kolloids, vor allem
die Teilchengröße, hängen von der Menge der
Kohlenstoffkomponente ab. Je feiner die
Teilchen sind, d. h. je schwerer sie sich aus
der kolloiden Lösung abscheiden lassen,
desto reicher an organischer Substanz sind
sie.

Eigenartig ist auch das Verhalten des Gels
gegenüber Aceton. Nimmt man eine Probe
des acetonfeuchten Gels und läßt es an der
Luft trocknen, so wird es hart und spröde.
Setzt man nun Aceton zu, so wird es wieder
weich und gallertig. Gibt man zu dem trocke-
nen Gel Wasser, Alkohol oder Pentan zu, so
bleibt es hart und spröde. Man erkennt also
eine spezifische Wirkung des Acetons. Bei
30facher Vergrößerung ist allerdings kein
Unterschied im Aussehen zwischen dem
aceton- und dem alkoholfeuchten Präparat
zu erkennen. Diese Quellfähigkeit des Gels
in Aceton ist ein weiterer Beweis dafür, daß
kein Kieselsäuregel vorliegt, da dieses beim
Trocknen irreversibel fest wird.

Den gesamten Ergebnissen nach sind die
Lösungen, die beim Übergang von Hoch-
spannungsfunken unter Aceton entstehen,
Sole, deren disperse Phase silikonharzartigen
Charakter hat. Das Sol ist heterodispers. Die
Teilchen sind um so kleiner und löslicher, je
größer der Anteil an organischer Substanz
ist, den sie enthalten.

E. Versuche mit Silicium in Isopropanol

Svedberg hat einen großen Teil seiner
Zerstäubungen in Isopropanol ausgeführt, so
daß wir auch in dieser Hinsicht genauere
Vergleiche anstellen konnten.

Bei den Versuchen, die analog denen mit Aceton
durchgeführt wurden, ließen wir 5 Stunden lang Funken
durch ein Gemisch von Siliciumteilchen und Isopro-
panol gehen. Die Sekundärspannung wurde dabei, bei

einer Stromstärke von primär 6–10 A, von 2 bis auf 5 kV gesteigert. Bei der Anwendung des Isopropanols können sehr leicht zu hohe Stromstärken auftreten. Es ist uns nicht bekannt, worauf diese zurückzuführen sind. Unter der Einwirkung eines gleichmäßigen feinen Funkendurchgangs wird die Lösung schnell trüb gelbbraun.

Zentrifugiert man sie nach dem Versuch, so kann man ebenso wie bei den Aceton-

Abb. 10. Fadenförmig aufgespaltenes Gel. Vergr. 28fach

versuchen 2 feste und eine flüssige Fraktion erhalten. Zuerst scheidet sich wieder eine gelbbraune Fraktion ab. Nach längerem Zentrifugieren (2–4 Stunden) bekommt man ein schwarzes, in dünnen Schichten rot durchscheinendes Gel, das sich beim Trocknen in schöne gleichmäßige fadenartige Gebilde aufspaltet (Abb. 10), die zum Teil eine gleichmäßig feine Querstreifung (Sprünge) zeigen. Nach dem Zentrifugieren verbleibt eine schwarze Lösung. Diese wird destilliert, wobei in der Hauptmenge Isopropanol übergeht. Als Rest erhielten wir eine schwarze viskose Flüssigkeit. Sie gibt auf Glas aufgestrichen an der Luft schnell feste spröde, von Sprüngen durchzogene Häute, die leicht abspringen. Nach 48 Stunden ist die restliche Flüssigkeit zu einem weichen Gel koaguliert. Schlämmt man etwas davon in Aceton auf, so tritt bei Zusatz von Wasser und Ammoniak in verstärktem Maße mit Natronlauge eine Wasserstoffentwicklung auf.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Versuche mit Isopropanol zu sehr ähnlichen Ergebnissen wie die mit Aceton erhaltenen führen. Ein qualitativ erkennbarer Unterschied liegt nur in der Ausbildung fest haftender Lackschichten auf Glas bei Aceton, die mit Isopropanol nicht erhalten werden

F. Durchführung der analytischen Bestimmungen

Die Verbrennungsanalysen der organische Anteile enthaltenden Substanzen wurden in einer modifizierten Verbrennungsapparatur bei 800° im Sauerstoffstrom durchgeführt. Diese von Kautsky und Siebel (4) entwickelte Apparatur gestattet es, C und H auf dem üblichen Wege als CO_2 bzw. H_2O, Cl als AgCl und Si als SiO_2 in einem Arbeitsgang zu bestimmen.

Zur Durchführung aller Wasserstoffbestimmungen wurde die in Abb. 11 wiedergegebene Zersetzungsapparatur benutzt.

1. Bestimmung des entwickelbaren Wasserstoffs aus den Produkten, die bei den Aceton-Silicium-Versuchen erhalten werden

Die zu analysierende Substanz wird in den Zersetzungskolben *A* eingewogen. Er wird mit Picein an den Schliff des Tropftrichters *B* gekittet. Dann wird die Apparatur durch den Hahn *J* evakuiert (Ölpumpenvakuum), der Hahn wieder geschlossen und aus dem Tropftrichter die benötigte Menge konzentrierte Ammoniaklösung zugegeben. Der nun aus der hydrolysierenden Substanz freiwerdende Wasserstoff wird durch Erhitzen des Kolbens *A* vollständig in das mit 2 n H_2SO_4 gefüllte Sammelgefäß *D* überführt. Aus diesem kann man mit Hilfe der Niveaugefäße *E* den Wasserstoff in die Meßbürette *F* drücken und bestimmen.

Hat man so die Menge des mit Ammoniak freiwerdenden Wasserstoffs festgestellt, wird in den Kolben *A* 2n NaOH zugegeben und unter öfterem Erwärmen der gebildete Wasserstoff übergetrieben und bestimmt.

Die im Kolben verbleibende Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und im Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit etwas konzentrierter Salzsäure angefeuchtet, nach 10 min mit 100 ml

sser versetzt, aufgekocht, abfiltriert und das Filter mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird der eingedampft, der trockene Rückstand 2 Stunden Trockenschrank auf 100–110° erhitzt, mit konzenrter Salzsäure befeuchtet, nach 10 min mit heißem sser versetzt, filtriert und der Niederschlag gut aus-vaschen.

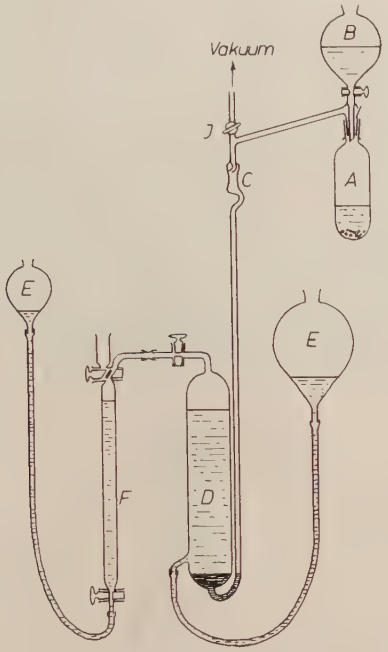


Abb. 11. Wasserstoff-Bestimmungsapparatur = Zersetzungsgefäß, B = Tropftrichter mit NH_3 er NaOH, C = Rückschlagschutz gegen spritzendes beim Ausheizen des Rohres, D = Auffanggefäß mit 2n H_2SO_4, E = Niveaugefäße, F = Gasbürette

Die beiden Filter mit den Niederschlägen werden in em Tiegel verascht, im elektrischen Tiegelofen geiht und anschließend gewogen. Das so erhaltene O_2 wird nach dem Wiegen in eine Platinschale überrt und zweimal mit je 10 ml Flussäure abgeraucht. r dabei verbleibende geringe Rückstand besteht aus sensalzen, die zum Teil aus der Flussäure und zum il aus der eingesetzten Substanz stammen und sich t konzentrierter Salzsäure lösen lassen. Der aus der ussäure stammende Anteil wird durch eine Blindobe bestimmt. Den restlichen Rückstand zieht man n der Gesamtmenge an Silicium ab, bevor man das rhältnis Si:H berechnet.

Mein Vater, Prof. Dr. Hans Kautsky, gte mich zu dieser Arbeit an und gab mir ertvolle Ratschläge; ich danke ihm herzh dafür.

Herrn Dr. E. Hellner vom mineralogischen Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn, der die Röntgenuntersuchungen unserer Substanzen vorgenommen hat, sei an dieser Stelle auch vielmals gedankt.

Zu besonderem Dank bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die apparative Unterstützung der Arbeit verpflichtet, der Firma Rosenthal-Isolatoren Gesellschaft m. b. H., Selb, für die kostenlose Überlassung der Kondensatorbatterie.

Zusammenfassung

Die Bildung kolloider Lösungen durch Hochspannungskurzschlußfunken zwischen kleinen Siliciumstücken in Aceton unter sauerstoffreiem Stickstoff wird untersucht: sowohl die Veränderungen der Siliciumoberflächen durch das kurzzeitige Schmelzen und Verdampfen des Siliciums, als auch die chemischen Eigenschaften der in Lösung befindlichen Kolloide. Das Interesse war nicht, wie bei der Svedbergschen Kolloidzerstäubung, auf die Methode zur Herstellung kolloider Metalle, in diesem Falle kolloiden Siliciums, gerichtet, sondern auf die chemische Umsetzung des Siliciums unter den gegebenen extremen Temperaturbedingungen mit dem Aceton zu kolloiden Siliciumverbindungen.

Durch fraktioniertes Zentrifugieren und Eindampfen der Restlösung ist die kolloide Lösung der Siliciumverbindungen in 3 Anteile zerlegt worden: Ein braunes Pulver, schwarze Flocken und ein dem Silikagel ähnliches Gel. Die 3 Substanzen enthielten alle Si, O, C und H in Form einer anorganischen Si-O-haltigen Komponente und einer ungesättigten Kohlenwasserstoffkomponente. Je größer der Anteil der organischen Komponente ist, desto kleiner und löslicher sind die Kolloidteilchen in Aceton. Die Struktur der Gelteilchen ist sehr labil und geht unter Verglimmen in eine stabilere aber nicht kristalline über. Dieser Vorgang findet beim Erwärmen, auch unter vollkommenem Ausschluß von Sauerstoff, statt. Das Gel löst sich in Laugen und flockt wieder mit Säuren. Das ganze Verhalten, einschließlich der analytischen Befunde, läßt darauf schließen, daß die hier erhaltene kolloide Lösung, aber auch das Svedbergsche Siliciumsol nicht kolloides elementares Silicium enthalten, sondern Kolloidteilchen, die silikonharzartigen Charakter besitzen.

Schrifttum

1) Svedberg, The, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. 3. Aufl. (Dresden und Leipzig 1922).

2) Benedicks, C., Kolloid-Beih. **4**, 229 (1912/13).

3) Kautsky, H. und H. Kautsky jun., Chem. Ber. **89**, 571 (1956).

4) Siebel, H. P., Diplomarbeit (Marburg 1950).

Aus dem Forschungsinstitut der Glanzstoff-Courtaulds GmbH. Köln

Einlagerung von Jod und Thallium in die gitterungeordneten und gittergeordneten Bereiche von Zellulosefasern; ein Beitrag zur Reaktionsweise von Zellulose

Von K. Hess, R. Steinmann, H. Kiessig und I. Avisiers

Mit 23 Abbildungen in 32 Einzeldarstellungen und 19 Tabellen

(Eingegangen am 8. November 1956)

Einführung

Die Reaktionen von Zellulosefasern mit Jod- und Thalliumlösungen haben für eine in der nachfolgenden Mitteilung[1]) behandelte elektronenmikroskopische Darstellung von überstrukturellen großen Perioden in diesen Fasern erneut Bedeutung gewonnen.

In letzter Zeit hat K. Schwertassek[2]) im Zusammenhang mit quantitativen Bestimmungen der kristallinen Phase in Zellulosefasern die Aufmerksamkeit auf die Wirkung von wäßrigen Jodlösungen gelenkt, indem angenommen wurde, daß diese in einer Absättigung ausschließlich der gitter*un*geordneten Faserbereiche besteht. C. B. Purves und Mitarb.[3]) haben in der Umsetzung von Zellulose mit Thalliumäthylat in Benzollösung eine Möglichkeit zur Einführung von Thallium in Zellulose gefunden, das sich nach Auffassung der Autoren ebenfalls auf die „amorphen" Faseranteile beschränkt. Aus der anschließenden Reaktion mit Jodmethyl geht eine Methylzellulose hervor, deren Methylgruppen dementsprechend ebenfalls in dieser „Phase"[4]) liegen, in der sich dann auch das dabei entstehende Thalliumjodid abscheidet.

Legt man das 1943 von K. Hess und H. Kiessig[5]) für Chemiefasern erschlossene Strukturmodell (Abb. 1) mit periodischer Wechselfolge gittergeordneter und gitterungeordneter Abschnitte in Faserlängsrichtung auch den Zellulosefasern zugrunde, dann ist die für eine elektronenmikroskopische Darstellung dieser Periode notwendige Kontrastierung der Faserabschnitte gegeben, wenn die

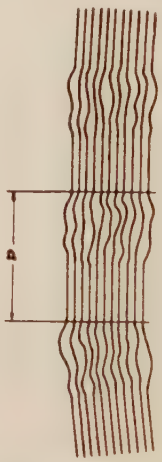


Abb. 1. Strukturmodell für synthetische Fasern nach Hess und Kiessig (1943)

Einlagerung der schweren Atome entweder ausschließlich in den gitterungeordneten Abschnitten oder ausschließlich in den gittergeordneten erfolgt. Entsprechend der Auffassung von Schwertassek und Purves haben auch wir zunächst geglaubt, daß die schweren Atome ausschließlich nur von den gitterungeordneten Abschnitten aufgenommen werden können. Im Laufe der Untersuchung stellte sich aber heraus, daß der zweite Fall möglich ist, d. h. daß die Aufnahme der schweren Atome auch durch die gittergeordneten Faseranteile erfolgen kann. Dies muß für die elektronenmikroskopische Untersuchung grundsätzlich vermieden werden.

Nur bis zu einer Aufnahme von etwa 11–12% Jod vom Gewicht der Faser ist im Röntgendiagramm der Zellulose keine wesentliche Beeinflussung festzustellen (vgl. Abb. 2, Tab. 2 Vers. 1), was wir im Rahmen der weiteren Versuchsergebnisse als Beschränkung der Jodeinlagerung auf die gitterungeordneten Faserabschnitte deuten. Oberhalb 12% ändern sich die Zelluloseinter-

---

[1]) Hess, K., H. Mahl und E. Gütter, Kolloid-Z. in Vorbereitung; vgl. auch Hess, K., Physikal. Verhandlungen **5**, 15 (1954); Symposio intern. Makromol. (Mailand-Turin 1954), Ric. Sci. **1955**, 594; Hess, K. und H. Mahl, Naturwiss. **41**, 86 (1954).

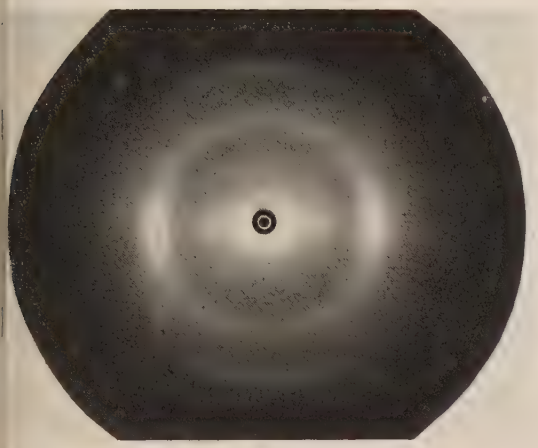
[2]) Schwertassek, K., Faserforschg. Textiltechn. **7**, 251 (1952); Hessler, L. E. und R. E. Power, Text. Res. J. **24**, 822 (1954).

[3]) Harris, Ch. A. und C. B. Purves, Paper Trade J. **110**, 29 (1940); Assaf, A. G., R. H. Haas und C. B. Purves, J. Am. Chem. Soc. **66**, 59 (1944).

[4]) Der Ausdruck ist hier nicht im klassischen Sinne zu verstehen.

[5]) Hess, K. und H. Kiessig, Naturwiss. **31**, 171 (1943); Z. phys. Chem. (A) **193**, 196 (1944); Kolloid-Z. **130**, 10 (1953).

renzen, um bei hohen Jodaufnahmen (bis ber 100%) zugunsten neuer Interferenzen u verschwinden, die einer gittermäßig ge-



bb. 2. Röntgenfaserdiagramm von jodierter Colvadurser, 11,5% J, entsprechend Vers.-Nr. 1 in Tab. 1

rdneten Einlagerung von Jod in Zellulose uzuordnen sind. Für Thallium aus den Benzollösungen beträgt die Grenze für eine Aufnahme ohne erkennbare Gitteränderung er Zellulose etwa 6–8% Thallium vom Gewicht der Faser. Darüber hinaus treten ähnlich wie bei der Jodierung charakteristische Erscheinungen im Interferenzbild auf, die bei Thalliumgehalten bis etwa 50% ebenfalls eine gerichtete Einlagerung in das Zellulosegitter begründen.

Bei den Reaktionen treffen diese Gitteränderungen auch für die Bedingungen zu, die die genannten Autoren für eine quantitative Bestimmung der kristallinen Faseranteile angegeben haben, so daß Ergänzungen notwendig sein werden, um die Reaktionen für diesen Zweck heranziehen zu können. Auch für die elektronenmikroskopische Untersuchung der in dieser Weise beschwerten Fasern waren infolge der unerwarteten Reaktionsfähigkeit der gittergeordneten Faserabschnitte gegen Jod und Thalliumäthylat umfangreiche Arbeiten erforderlich, bevor über die zunächst wechselvollen Strukturbestimmungen im EM (EM = Elektronenmikroskop) Klarheit geschaffen werden konnte.

Arbeitsgang und Begründung

Im folgenden wird zunächst über die röntgenographischen Erscheinungen bei Zellulosefasern mit steigenden Jodgehalten (Aufbaureihe) berichtet. Zur Präparierung für die EM-Aufnahmen müssen die beschwerten Fasern durch 10–15 min langes, mehrmals wiederholtes Aufschlagen in Wasser defibrilliert werden, gegebenenfalls unter Erneuerung der Suspensionsflüssigkeit, wobei der Jodgehalt durch Rücklösen absinkt. Neben den jodierten Fasern der Aufbaureihe wurden daher auch Fasern mit abnehmendem Jodgehalt (Abbaureihe) röntgenographisch untersucht, die durch wiederholtes, bis zu 7 mal fortgesetztes Behandeln der Aufbauprodukte mit Wasser bzw. wäßrigen Salzlösungen bei jeweils konstanter Flüssigkeitsmenge und konstantem Flottenverhältnis (1 : 100 bzw. 1 : 20) erhalten werden. Diese Behandlung ist den Verhältnissen beim wiederholten Aufschlagen der Fasern für die EM-Untersuchung angepaßt und in ihrem Erfolg gut reproduzierbar. Mit Hilfe dieser Abbaureihen kann der Jodgehalt für die EM-Untersuchung so eingestellt werden, daß nach dem Defibrillieren ein genügender und definierter Jodgehalt in den aufgeschlagenen Präparaten verbleibt.

Da das Röntgendiagramm mit ausreichender Sicherheit den Ort der Jodeinlagerung in der Faser vermittelt, indem ein unverändertes Zellulosediagramm dem aufgenommenen Jod die ungeordneten Faserabschnitte, ein verändertes Diagramm bzw. neue Interferenzen die gittergeordneten Abschnitte zuweist, ist auch die zeitliche Reihenfolge erkennbar, mit der im Verlauf von Auf- und Abbau die beiden Kategorien der Faserabschnitte vom Jod besetzt (bzw. gehalten) werden: Beim Aufbau mit zunehmendem Jodgehalt der Fasern werden zuerst die gitterungeordneten Abschnitte und anschließend erst die gittergeordneten besetzt, beim Abbau tritt zuerst das Jod aus den ungeordneten Abschnitten in die Waschflüssigkeit unter Nachschub des Jods aus den geordneten in die jodfrei gewordenen ungeordneten Räume, so daß beim Abbau die gitterungeordneten Abschnitte bis zuletzt jodhaltig bleiben. Demzufolge kann eine Einlagerung von Jod ausschließlich in die gitterungeordneten Faserabschnitte auf zweierlei Weise erreicht werden:

1. durch Aufbau unterhalb eines röntgenographisch festlegbaren Grenzwertes für die Jodaufnahme,
2. durch Abbau als Restjod bei ebenfalls durch röntgenographische Testung gesteuerten Auswaschbedingungen.

Infolge der notwendigen präpariertechnischen Maßnahmen (Aufschlagen in Wasser) und einer vom p_H der Waschflüssigkeit abhängigen Auslösung des Jods aus den gitter-

ungeordneten Bereichen kommen zunächst nur die auf dem zweiten Wege erhaltenen Fasern, und zwar mit einem Restjodgehalt von nur etwa 1–6% für die elektronenmikroskopische Untersuchung in Betracht.

Gegenüber der verhältnismäßig leichten „Eluierung" des Jods aus den jodierten Fasern bei der Behandlung mit Wasser ist das in den Fasern nach Purves eingelagerte und mit Jodmethyl umgesetzte Thallium in Form des entstandenen Thalliumjodids in Wasser unlöslich. Über diese Thallisierungsversuche wird in Abschnitt B berichtet.

Im Zusammenhang mit der röntgenographischen Beurteilung wurden die Präparate der Auf- und Abbaureihen auch polarisationsoptisch untersucht, wobei sich für die Einlagerung auch in den Faserabschnitten mit der fehlenden Nahordnung ein charakteristischer Dichroismus ergibt, der erkennen läßt, daß das Jod auch in diesen Abschnitten orientiert ist.

Ausgangsfasern. Als Zellulosefasern wurden herangezogen eine hochverstreckte Viskose-Zellwolle (Colvadur der Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H. Köln), gelegentlich auch Viskose-Reifenseide (Colcord NX derselben Firma), eine hochverstreckte desazetylierte Azetatseide (Fortisan von British Celanese Corp.) sowie Baumwolle, Ramie und ein schwedischer Fichtenzellstoff (Modocord der Firma Mo och Domsjö); die natürlichen Fasern im wesentlichen im merzerisierten Zustand (17,5 Gew.-% NaOH). Vergleichsweise werden die Ergebnisse für Jodierung und Entjodierung von Polyvinylalkohol-Fasern (PVA) mitgeteilt (PVA-Fasern verstreckt, getempert und mit Formalin gehärtet, Kuralon der Kurashiki-Rayon Co., Ltd./Osaka, Japan); PVA fällt wegen der guten Anfärbbarkeit mit Jod eine gewisse Vermittlung zwischen den synthetischen Fasern und Zellulose zu. Die Fasern sind mit Ausnahme von Ramie im unzerschnittenen Zustand jodiert worden. Ramie war nach der Merzerisierung (18 Gew.-% NaOH) getrocknet, gekämmt und mit der Schere in millimeterlange Stücke geschnitten worden. Der Fichtenzellstoff (Fasertracheiden) lag als Pappe vor, die vor der Jodierung in Wasser aufgeschlagen, an der Luft getrocknet und merzerisiert worden war.

A. Die Reaktion Zellulose/Jod

Jodierung und Dejodierung bei Zellulose und PVA (Kuralon)

Zunehmende Jodaufnahme. Die in Abb. 3 beispielsweise wiedergegebenen Kurven für die Jodaufnahme verschiedener Faserarten aus wäßrigen J_3K-Lösungen zeigen einen unterschiedlichen Verlauf.

Die Jodaufnahme liegt unter vergleichbaren Bedingungen bei den natürlichen Fasern (Baumwolle, Ramie, Fichtenzellstoff) auch im merzerisierten Zustand wesentlich niedriger als bei den gefällten Fäden (Colvadur, Fortisan). Bei PVA-Fäden ist die Jodaufnahme vergleichsweise am höchsten (steiler und hoher Anstieg der Sorptionskurve).

In Gegenwart von Neutralsalzen läßt sich die Jodaufnahme wesentlich erhöhen.

Aus Abb. 4 geht hervor, daß der Jodgehalt in den Fasern bei 2% Jod und 4,5% JK in Gegenwart von steigenden Mengen an Neutralsalz (Chlornatrium, Natriumsulfat, Aluminiumsulfat) bis zum dreifachen Betrag von dem ohne Neutralsalz erhöht werden kann. Bei höheren Jodkonzentrationen in der Lösung ergeben sich Jodgehalte in den Fasern bis zu 120% vom Gewicht der Faser (Tab. 1), so daß ein sehr weiter Bereich für die Strukturuntersuchung zur Verfügung stand.

In Abb. 5 ist die Jodaufnahme für die Reihen 1 und 4 der Abb. 3 durch die allgemeine Adsorptionsgleichung

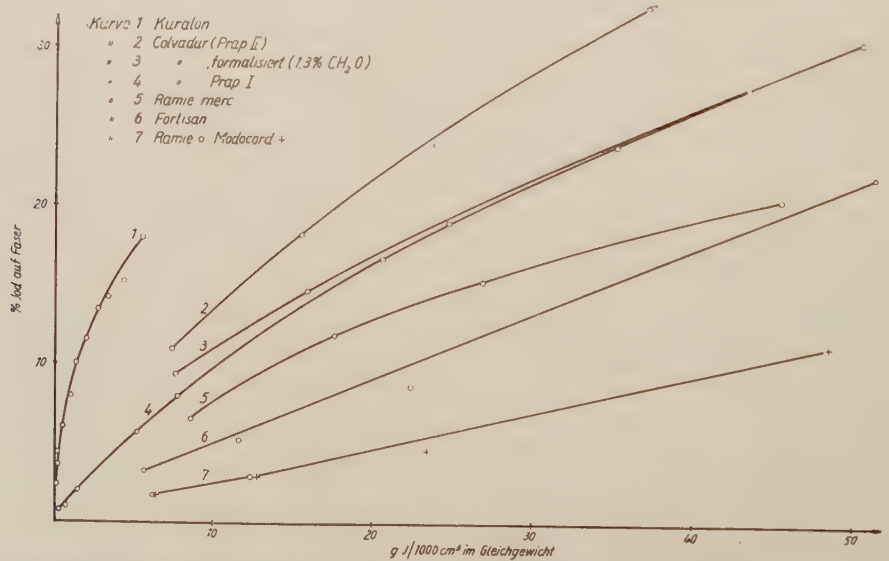


Abb. 3. Jodaufnahme aus J_3K-Lösungen durch Kuralon und Zellulosefasern. Kurve 1 Kuralon; Kurve 2 Colvadur (Präparat II); Kurve 3 Colvadur (formalisiert, 1,3% CH_2O); Kurve 4 Colvadur (Präparat I); Kurve 6 Fortisan; Kurve 5 Ramie merc.; Kurve 7 Ramie nat. und Modocord (Fichtenzellstoff)

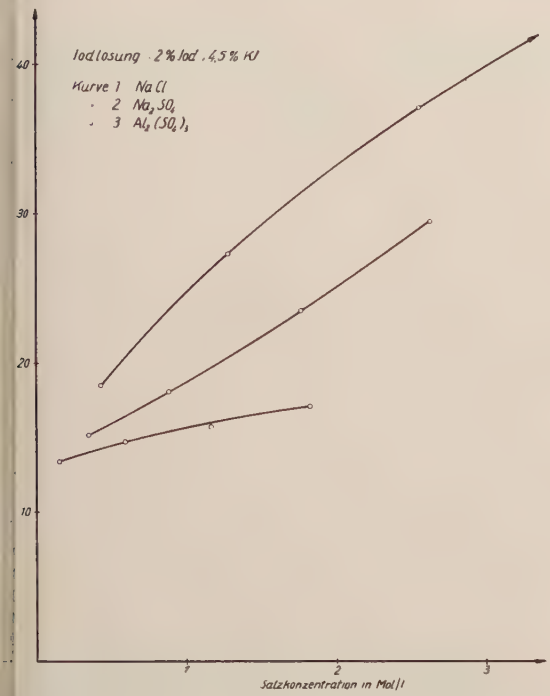


Abb. 4. Einfluß von Neutralsalzen auf die Jodaufnahme aus J_3K-Lösungen durch Colvadur. Kurve 1 obere Kurve Kochsalz; Kurve 2 untere Kurve Glaubersalz; Kurve 3 Aluminiumsulfat

$= \alpha c^{1/n}$ im doppelt log. System dargestellt (a die von der Faser aufgenommene Menge in Prozent, Gleichgewichtskonzentration in g/1000 cm³, α der Proportionalitätsfaktor). In beiden Fällen liegen die beobachteten Werte angenähert auf einer Geraden. Aus den Röntgenbeobachtungen geht aber hervor, daß oberhalb einer Jodaufnahme von etwa 10% Jod auch

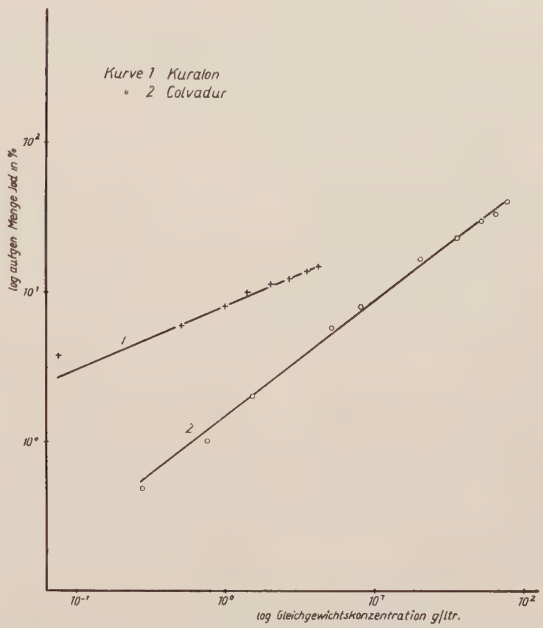


Abb. 5. Darstellung der Jodaufnahme. Kurven 1 und 4 in der Abb. 3 durch die allgemeine Adsorptionsgleichung

schon von der kristallinen Phase aufgenommen wird, so daß die Gültigkeit der Isotherme nur formalen Charakter hat. Eine Darstellung nach der Langmuirschen Gleichung $c = 1/(1 + K/c_1)$ (c_1 Ausgangskonzentration) würde fordern, daß die Gerade die Ordinate im Wert 1 schneidet, was in keinem Fall zutrifft[6]). Zudem wurde festgestellt, daß im Temperaturgebiet

[6]) Vgl. dazu auch A. Bréguet u. C. Chareyron, Mémoir. Serv. chim. État, **37**, 249 (1952).

Tabelle 1

Jodaufnahme durch Zellulosefasern aus J_3K-Lösungen mit 4% J, 4,5% JK, 25% NaCl

Vers.-Nr.	Faserart	% J/Faser	Film-Nr.	Röntgendiagramm in Abb.	Charakteristische Interferenzen d in Å: Äquator	Meridian
1	Colvadur	11,5 (ohne NaCl)	4580	2	nur Interferenzen von Zellulose II	
9	Colvadur	70,7*)	4271	6	$I_1 = 20{,}9$ (scharf) $I_3 = 9{,}1$ (breit)	sehr diffuse breite Interferenzen in Richtung der Schichtlinie (etwa 7–8)
11	Colvadur	101,0	4255	(ähnlich Abb. 6)	$I_1 = 19{,}7$ (breit) $I_3 \approx 9$ (breit) A_3A_4 Cell II $\approx 4{,}3$ (nicht getrennt)	
17	Baumwolle merz.	119,8	4322	7	$I_1 = 20{,}9$ $I_3 \approx 8{,}8$ (breit) A_3A_4 Cell II $\approx 4{,}3$ (nicht getrennt)	
15	Ramie merz....	91,30**)	4321	9	$I_2 = 16{,}1$ $I_3 = 9{,}9$ A_4 Cell II $= 4{,}4$ (ohne A_3)	11,3 (1. Ordnung Cell?) diffuse breite Interferenz in Richtung Schichtlinie (etwa 7–8)
14	Ramie merz....	72,30**)	4220	8	$I_3 = 9{,}0$ A_4 Cell II $= 4{,}4$ (ohne A_3)	diffuse breite Interferenz in Richtung Schichtlinie (etwa 7–8)

*) 3% Jod in der Lösung. **) Bei den hohen Jodgehalten ist die Streuung der Werte größer.

+5° bis 40° C die Jodaufnahme einen positiven Temperaturkoeffizienten hat, was ebenfalls gegen einen typischen Adsorptionsvorgang spricht. – Zweifellos liegen die Verhältnisse sehr ähnlich wie bei der Farbstoff-(Kongorot)sorption[7]).

Röntgenergebnisse. Die hochjodierten Fasern beispielsweise in Tab. 1 zeigen keine Zelluloseinterferenzen mehr, sondern ein Röntgendiagramm, in dem neben stark in Richtung von Äquator und Schichtlinien streuenden Reflexen neue, oft scharf ausgebildete Äquatorinterferenzen auftreten, die für Colvadur (70,7% J) und für merzerisierte Baumwolle (119,8% J) d-Abständen von 20,9 Å (I_1) und etwa 9 Å (I_3) entsprechen. Für merzerisierte Ramie (91,3% J) beobachtet man $d = 16{,}1$ Å (I_2) und $d = 9{,}9$ Å (I_3) (Abb. 6–9).

[7]) Hess, K. und W. Gramberg, Kolloid-Z. **97**, 78 (1941).

Bei niedrigeren Jodgehalten tritt gelegentlich neben I_2 bevorzugt die Äquatorinterferenz I_3 meist mehr oder weniger unscharf auf. Im Röntgendiagramm von merzerisierter Ramie mit 72,3% J fällt eine intensive, scharf ausgebildete Interferenz auf dem Meridian auf (Abb. 8, vgl. auch Abb. 9), die in Richtung der Schichtlinie verbreitert ist und etwa an der Stelle erscheint ($d = 10{,}3$ Å), an der im Röntgenfaserdiagramm der Zellulose die 1. Ordnung der Basis liegt, die dort aber wegen der Unterteilung der Faserachse durch die Zellobiose-Gruppe, d. h. durch zwei um 180° gegeneinander verdrehte Glukose-Gruppen nicht auftreten darf[8]) (vgl. die Diskussion der Erscheinung S. 153).

[8]) Tatsächlich kann man in Röntgenfaserdiagrammen neben der 3. Ordnung auch gelegentlich die 1. Ordnung erkennen, die dann allerdings nur mit schwacher Intensität erscheint; vgl. dazu Kratky, O., G. Porod

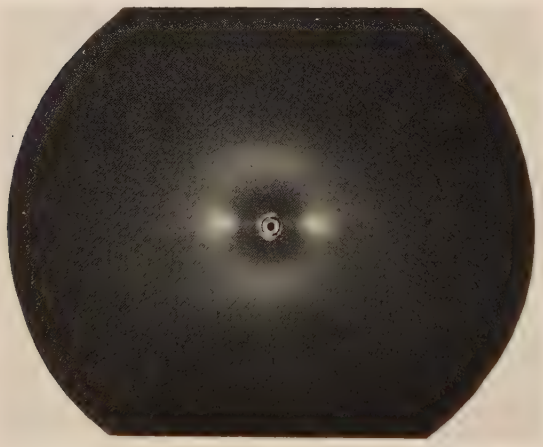


Abb. 6. Röntgenfaserdiagramm von hochjodierter Colvadurfaser (70,7% J)

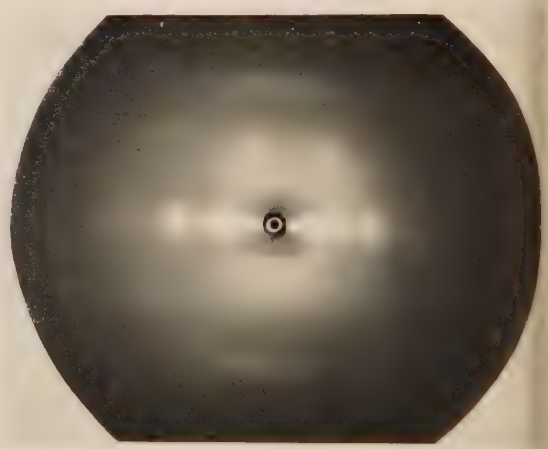


Abb. 8. Röntgenfaserdiagramm von hochjodierter Ramie merz. (72,3% J)

Abb. 7. Röntgenfaserdiagramm von hochjodierter Baumwolle merz. (119,8% J)

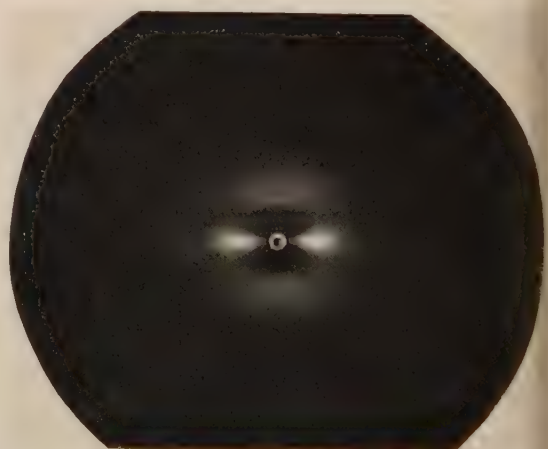


Abb. 9. Röntgenfaserdiagramm von Ramie merz. (91,3% J) Meridian-Interferenz (1. Ordnung der Zellulose)

Tabelle 2

Röntgencharakterisierung von jodierten Zellulosefasern mit steigendem Jodgehalt; Faserpräparate unmittelbar nach der Jodierung (ohne Auswaschen) im feuchten Zustand im abgeschmolzenen Keesomröhrchen aufgenommen

Vers.-Nr.	Faserart	Jodierungsflüssigkeit Flotte 1:40 18/20° C	% J/ Faser	Film-Nr.	Röntgen-Ergebnis Zellulose-Interferenzen	neue Interferenzen d in Å Äquator	Meridian
1	Colvadur	4% J, 4,5% JK	11,5	4580	normales RD von Cell II, vgl. Abb. 3	nicht vorhanden	
2	Colvadur	1,25% J, 10% JK	13,9	4622	A_0 breit, A_3A_4 noch getrennt	$I_3 \sim 9$ (unscharf)	
3	Colvadur	2% J, 4,5% JK, 5% Na_2SO_4	17,85	4164	A_0 breit, A_3A_4 nicht getrennt	$I_3 \sim 9$ (diffus)	
6	Colvadur	2% J, 4,5% JK, Na_2SO_4 ges.	30,35	4160	A_0 breit, A_3A_4 breit, nicht getrennt	nicht vorhanden	
7	Colvadur	2% J, 4,5% JK, 2,5% NaCl	47,5	4266	A_0 breit, A_3A_4 breit, nicht getrennt		
9	Colvadur	3% J, 4,5% JK, 25% NaCl	70,70	4271	nicht vorhanden, vgl. Abb. 6	$I_1 = 20{,}9$ (scharf) $I_3 = 9{,}1$ (breit)	sehr diffuse Interf. in Richtung Schichtlinie ~ 7–8
11	Colvadur	4% J, 4,5% JK, 25% NaCl	101,0	4255	nicht vorhanden	$I_1 \sim 19{,}7$ (breit) $I_3 \sim 9$ (breit) $\sim 4{,}3$ (breit)	
	Ramie merz...	1% J, 10% JK	6,04	4641	normales RD von Cell II	nicht vorhanden	
	Ramie merz...	2% J, 10% JK	10,23	4653	normales RD von Cell II	nicht vorhanden	
	Ramie merz...	3% J, 10% JK	13,75	4650	normales RD von Cell II	$I_3 \sim 9$ (schwach)	
	Ramie merz...	5% J, 10% JK	19,64	4649	A_0 unscharf, A_3A_4 fast normal	$I_3 \sim 9$ (deutl. v. A_0 abgesetzt)	
14	Ramie merz...	4% J, 4,5% JK, 25% NaCl	72,3	4220	$A_4 = 4{,}4$; A_3 und A_0 fehlen, vgl. Abb. 8	$I_3 = 9{,}0$	diffuse breite Interferenzen in Richtung Schichtlinie ~ 7–8
15	Ramie merz...	4% J, 4,5% JK, 25% NaCl	91,30	4321	nur A_4, vgl. Abb. 9	$I_2 = 16{,}1$ $I_3 = 9{,}9$	11,3 (1. Ordnung Cell?)
	Baumwolle merz.	4% J, 4,5% JK, 25% NaCl	88,20	4224	A_3A_4 nicht getrennt	$I_2 \sim 15$ $I_3 = 9{,}0$	
	Baumwolle merz.	4% J, 4,5% JK, 25% NaCl	119,8	4322	A_3A_4 (ungetrennt) schwach vorhanden, vgl. Abb. 7	$I_1 = 20{,}9$ $I_3 \sim 8{,}8$ (breit)	

Die Ergebnisse der Röntgencharakterisierung von jodierten Zellulosefasern verschiedener Herkunft nach jeweils steigendem Jodgehalt geordnet sind in Tab. 2 zusammengestellt, woraus zu entnehmen ist, daß bereits ein Jodgehalt von wenig über 11–12% Jod vom Gewicht der Faser eine deutliche Veränderung des Zellulosegitters verursacht, so daß also nur unterhalb dieses Jodgehaltes die kristallinen Bereiche der Fasern vom Jodreagens unbeeinflußt bleiben[9]). Oberhalb dieses Jodgehaltes äußert sich die Veränderung des Gitterzustandes in den kristallinen Bereichen zunächst in einer Verunschärfung der Äquatorinterferenzen der Zellulose und dem Auftreten der A_0 benachbarten neuen Interferenz I_3 mit $d = 9$–10 Å, die mit zunehmendem Jodgehalt intensiver und schärfer wird, während Intensität und Stärke von A_0 der Zellulose abnehmen und die anderen Hauptinterferenzen der Zellulose auf dem Äquator A_3A_4 ihre Trennschärfe verlieren, um schließlich zu einem stark diffusen Reflex zu verschmieren. Die Erscheinungen erklären sich dadurch, daß mit dem Eindringen des Jods in die gittergeordneten Bereiche diese zunächst gestört werden, so daß die Masse an insgesamt gitterungeordneten Anteilen gegenüber der ursprünglich vorhandenen vermehrt wird. Ein weiterer Fortschritt für die Umbildung des Gitters äußert sich mit zunehmender Jodaufnahme in dem Auftreten der zweiten neuen Äquatorinterferenz I_2

und E. Schauenstein, in: Stuart, H. A., Die Physik der Hochpolymeren, 3. Bd., S. 27 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956).

[9]) Die Erscheinung entspricht vielleicht einer gelegentlichen Beobachtung von Bion, ref. A. Frey-Wyssling, Stoffausscheidung der höheren Pflanzen, S. 69 (Berlin 1955), nach der bei der Jodreaktion bei Zellulosefasern mit Chlorzinkjod keine Jodinterferenzen im Röntgendiagramm auftreten. Der Jodgehalt der Präparate ist allerdings nicht angegeben.

(d = 14/16 Å). Erst zuletzt, bei hohem Jodgehalt, tritt die Äquatorinterferenz I_1 mit großem d-Abstand (20–21 Å) auf. Da I_3 und I_2 dann meist nicht mehr erkennbar sind, ist es möglich, daß die Äquatorinterferenzen I_1, I_2 und I_3 verschiedenen Jodierungszuständen entsprechen, die mit zunehmender Jodkonzentration der Lösung diskontinuierlich ineinander übergehen.

Gelegentlich, nicht regelmäßig, treten in den jodierten Fasern auch Andeutungen von Kleinwinkelreflexen auf dem Meridian auf[10]) mit d etwa 200 Å (400 mm Kammer).

Auswaschversuche an jodierten Zellulosefasern. Bei der stufenweisen Entjodung durch Wasser wurde zunächst von hochjodierten Fasern ausgegangen, die bis zu 7 mal mit je 20 cm³ Wasser/1 g Faser bei 20° C 10 min geschüttelt wurden. Abb. 10[11]) gibt zwei Auswaschreihen von Colvadur mit Wasser (Kurven 1 und 5) und vergleichsweise eine Auswaschreihe mit gesättigter Natriumsulfatlösung (Kurve 3), aus denen hervorgeht, daß durch die Salzlösung das Jod in geringerem Umfang ausgelöst wird als durch Wasser. Nach 3 maliger Behandlung mit Wasser enthalten die Colvadurfasern der Kurve 5 etwa 1,5% J, wonach sie noch charakteristisch blau gefärbt sind. Kurve 4 gibt eine Auswaschreihe für Colvadur, das vor der Jodierung formalisiert wurde (1,04% CH_2O auf der Faser). Ähnlich wie bei den formalisierten PVA-Fäden (Kuralon, Kurve 6) ist das Jod in formalisiertem Colvadur beim Auswaschen resistenter. Zweifellos beschränkt sich die Formalisierung auf die gitterungeordneten Bereiche.

Einfluß des p_H. Bei 5% Jod und 10% JK ist das p_H der Jodierungsflüssigkeit 5,15, nach der Jodaufnahme, z. B. durch Colvadur (40% J/Faser, 1 g Colvadur/40 cm³ Flotte), 3,05. Diese p_H-Verhältnisse zeigen, daß bei der Jodaufnahme Protonen von der Zellulose abgegeben werden. Die Auswaschbarkeit des Jods hängt vom p_H der Waschflotte ab. Mit zunehmender Zahl der Behandlungen ändert sich das p_H in der

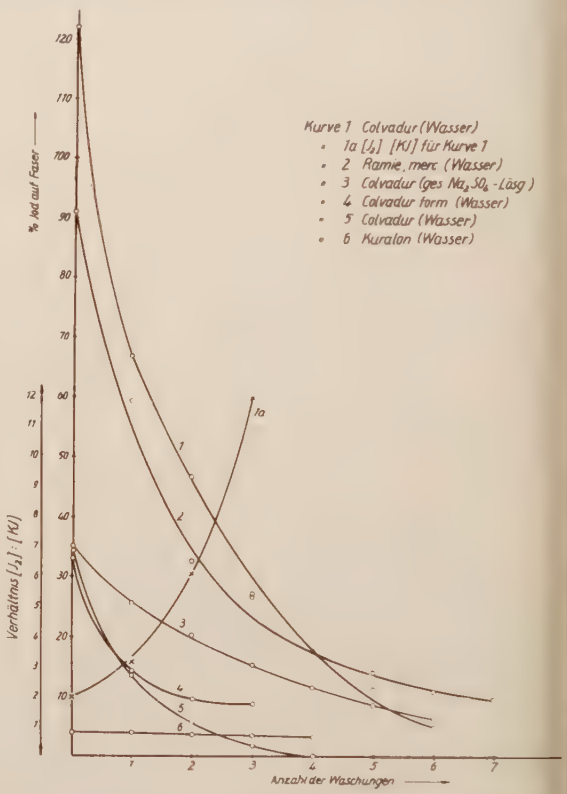


Abb. 10. Wiederholte Behandlung jodierter Fasern mit Wasser bzw. gesättigter Na_2SO_4-Lösung (je 1 g Faser/20 ml Flüssigkeit, 10 min umgewälzt)

Waschflotte (Tab. 3, Versuche 35, 37). Durch Pufferung auf p_H = 7 (Zitrat/Binatriumphosphat) wird die Auswaschbarkeit des Jods stark herabgesetzt (Versuch 32a). Zur Prüfung einer Beteiligung des Salzgehaltes der Pufferlösung (3,6%) an diesem Effekt ist durch Ver-

[10]) Vgl. auch die Mitteilung von Kratky, O. und A. Sekora, Z. Naturforschg. **9b**, 505 (1954).

[11]) Wegen der besseren Übersichtlichkeit sind die zugehörigen Jodgehalte einer Waschreihe jeweils durch einen Kurvenzug verbunden (vgl. die zutreffendere Darstellung des Stapeldiagramms in Abb. 16).

Tabelle 3

p_H-Einfluß auf Restjod in Colvadur während mehrmaliger Behandlung mit Wasser und Pufferlösung

Anzahl der Behandlungen			1		2		3		4		5		6	
Vers.-Nr.	Waschflotte 1:100	% Jod auf Colvadur	% J	p_H	% J	p_H	% J	p_H	% J	p_H	% J	p_H	% J	p_H
35	dest. Wasser p_H = 5,2–5,4	39,3	9,7	4,21	6,2	4,62	2,0	4,40	1,5	5,05				
37	dest. Wasser	36,8	11,6	3,95	5,9	4,52	3,2	5,05	1,4	5,13				
32a	Citrat-Puffer (m. 3,5% Salz)	39,3	14,8	7,00	10,4	7,00	5,5	7,00	5,1	6,98				
32b	Citrat-Puffer (m. 0,7% Salz)	39,3	12,2	7,14	8,1	7,07	2,6	7,14	1,3	7,12				
34	Borat-Puffer (m. 0,3% Salz)	39,3	12,5	6,92	7,8	6,92	3,7	6,92	2,7	6,88				
42	Citrat-Puffer (m. 3,5% Salz) Flottenverhältnis 1:20	37,7	20,7	7,04	16,5	7,02	12,7	7,04	11,1	7,09	8,9	7,05	5,8	7,06

Jodierungsflotte aus 5% J und 10% KJ; p_H-Wert vor Gebrauch = 5,15; p_H-Wert nach Gebrauch = 3,05.

auch 32b eine Auswaschreihe nach Verdünnung auf 1:5 (Salzgehalt 0,7) gegeben, die bis zur zweiten Waschbehandlung noch erheblich höhere Restjodgehalte aufweist als bei der ungepufferten Waschflotte. Bei der dritten und vierten Behandlung sinkt der Restjodgehalt allerdings stark ab, so daß dem Salzgehalt offenbar auch ein gewisser Einfluß zukommt, der aber wesentlich geringer ist als bei Verwendung von Natriumsulfat.

Der günstige Einfluß eines konstanten p_H von 7 bei der Behandlung der jodierten Fasern mit Wasser wurde bei der Präparierung für die EM-Beobachtungen berücksichtigt. Da beim Defibrillieren im Aufschlaggerät das Flottenverhältnis von 1:20 bis 1:100 variieren kann, ist in Tab. 3 noch eine Auswaschreihe für 1:20 bei konstantem $p_H = 7$ aufgeführt (Versuch 42).

Die Pufferung der Jodierungsflüssigkeit auf $p_H = 7$ hat keinen Einfluß auf die Jodaufnahme.

In Tab. 4 sind die p_H-Werte für J_3K-Lösungen mit allendem J_2- und konstantem Gehalt an JK angegeben, woraus hervorgeht, daß der p_H-Gehalt der J_3K-Lösung durch den Jodgehalt in den angegebenen Grenzen nur wenig beeinflußt wird. Auch der Einfluß der JK-Konzentration auf p_H ist gemäß Tab. 4 nur klein.

Tabelle 4

Einfluß von Jod- und JK-Konzentration auf p_H der J_3K-Lösung

% J	% JK	p_H-Wert vor der Zellulose-Zugabe	p_H-Wert nach der Zellulose-Zugabe
5	10	5,15	3,05
2,5	10	5,36	3,73
1,0	10	5,26	4,00
0,2	10	5,33	4,58
		p_H-Wert der JK-Lösung	
	10	5,32	
	5	5,29	
	1	5,40	

Röntgenergebnisse. Die mit abnehmendem Jodgehalt im Röntgendiagramm sich äußernden Gitterzustände (Tab. 5) entsprechen keineswegs exakt denen, die bei der Aufjodierung mit vergleichbaren Jodgehalten beobachtet werden.

In Tab. 6 sind 5 Gruppen von jodierten Zellulosepräparaten mit jeweils annähernd gleich hohem Jodgehalt zusammengestellt (9/11% J, 14/15% J, 18% J, 27/30% J, 42/49% J), wobei der Jodgehalt durch direktes Aufjodieren und partielle Entjodung durch Auswaschen mit Wasser bzw. Dioxan (vgl. unten) eingestellt wurde. Während bei den primär jodierten Fasern die Interferenzen A_0, A_3 und A_4 der Zellulose sowie die Inneninterferenzen der Jod-Zellulose mit $d \approx 9$ Å oft unscharf und verschwommen sind, treten diese Interferenzen bei der durch Auswaschen mit Wasser auf Jod eingestellten Produkte allgemein mit wesentlich größerer Schärfe auf. Zur Veranschaulichung sind beispielsweise in den Abb. 11a und 11b die Faserdiagramme von Colvadur-Jodpräparaten mit annähernd gleichem Jodgehalt gegenübergestellt. Das Präparat der Abb. 11a ist direkt durch Jodieren gewonnen (Tab. 2, Versuch 2), das der Abb. 11b durch viermalige Behandlung von Colvadur-Jodpräparat (Tab. 5, Versuch 29) mit Wasser (1 g Faser/20 cm³ Wasser), wobei der Jodgehalt von 70,7% auf 14,24% Jod absinkt.

Da die neue innere Interferenz I_3 (9–10 Å) nahe der Äquatorinterferenz A_0 der Zellulose II ($d = 7{,}8$ Å) liegt und beide Interferenzen in den anfänglichen Umsetzungsstadien unscharf sind, können sie in diesem Stadium leicht zu einer einzigen diffusen Äquatorinterferenz annähernd an der Stelle von A_0 verschmieren bzw. zu Superpositionserscheinungen führen, wodurch besonders im kritischen Gebiet der beginnenden Umsetzung der kristallinen Phase die Anwesenheit der neuen Interferenz nicht oder nur unsicher erkennbar ist. Da bei den Auswaschversuchen die Interferenzen ungleich schärfer als bei den Aufjodierungsversuchen hervortreten (in beiden Fällen etwa gleicher Jodgehalt), was man auf eine bessere Gitterordnung infolge der geringeren Salzmengen zurückführen kann (zur Wirkung von JK vgl. S. 141), ist hier die Schwierigkeit einer Feststellung der neuen Interferenz geringer und damit die Genauigkeit größer, mit der eine Beschränkung der Jodierung auf die gitterungeordneten Räume ausgesagt werden kann. Dementsprechend verschwindet die A_0 benachbarte neue Interferenz I_3 für die Auswaschversuche erst bei niederen Jodgehalten, als sie im Verlauf der Aufjodierung erscheint, z. B. für Colvadur erst bei 10,44% (Versuch 23 in Tab. 5) gegenüber ungefähr

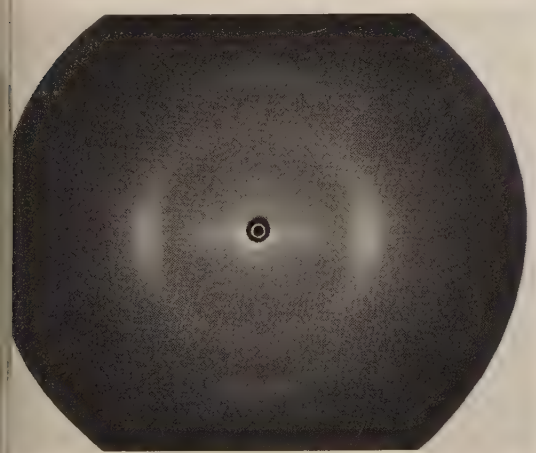


Abb. 11a. Röntgenfaserdiagramm von Colvadur mit 13,88% J, erhalten durch Aufjodierung

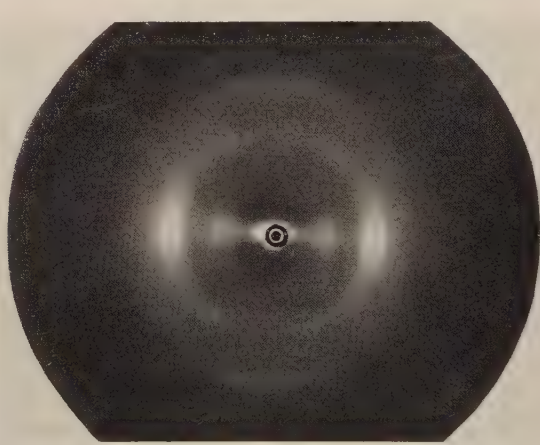


Abb. 11b. Röntgenfaserdiagramm von Colvadur mit 14,24% J, erhalten durch viermaliges Auswaschen von Jod-Colvadur mit 70,7% J

Tabelle 5

Röntgencharakterisierung von partiell durch Behandeln mit Wasser (1 g Faser/20 cm³ Wasser, 10 min geschüttelt) entjodeten Jod-Faserpräparaten

Vers.-Nr.	Faserart	Aufjodierung Vers. Nr. in Tab. 1	Aufjodierung % J	Zahl d. Behandl. m. H_2O	% J nach d. Behandl. m. H_2O	Film-Nr.	Röntgen-Ergebnis Zelluloseinterferenzen	neue Interferenzen *d* in Å Äquator	neue Interferenzen *d* in Å Meridian
19	Colvadur ...	11	101,0	1	**81,90**	4257	A_3A_4 nicht getrennt (Interf. von auskristall. Jod)		kontin. Streuung v. J_3 b. Primärfleck
20	Colvadur ...	11	101,0	2	49,30	4258	A_3A_4 (beginnende Aufspaltung)	$I_3 \sim 9{,}4$	
21	Colvadur ...	11	101,0	3	26,95	4256	A_0, A_3A_4 (getrennt), II_1 (Interf. v. auskristall. Jod)	nicht vorhand.	nicht vorhanden
22	Colvadur ...	11	101,0	4	20,95	4253	A_0, A_3A_4, II_1, ähnlich Film Nr. 4256 (Interf. v. auskristallisiertem Jod)	nicht vorhand.	nicht vorhanden
23	Colvadur ...	11	101,0	5	10,44	4252	normales RD von Cell II (A_0 sehr scharf)		
24	Colvadur ...	11	101,0	1	**79,60**	4314	A_3A_4 nicht getrennt	$I_3 \sim 9$ (breit)	
25	Colvadur ...	11	101,0	3	27,70	4317	normales RD von Cell II	I_3 schwach angedeutet	
26	Colvadur ...	9	70,7	1	**42,10**	4270	A_0 sehr schwach, A_3A_4 nicht getrennt	I_3 breit und stark	
27	Colvadur ...	9	70,7	2	27,70	4275	A_0 sehr schwach, A_3A_4 schwach getrennt	I_3 breit und stark	
28	Colvadur ...	9	70,7	3	17,68	4268	normales RD von Cell II	I_3 breit	
29	Colvadur ...	9	70,7	4	14,24	4265	normales RD von Cell II, vgl. Abb. 11b	I_3 noch erkennbar	
30	Colvadur ...	9	70,7	5	9,10	4269	normales RD von Cell II	I_3 nicht mehr vorhanden	
31	Colvadur	10	69,4	2	25,30	4313	A_3A_4 Trennung angedeutet	I_3 breit und stark	
32	Colvadur ...	7	47,5	1	**26,90**	4267	A_0, A_3A_4 (nicht getrennt) alle Interf. schwach und diffus	$I_2 \sim 14{,}2$	
33	Colvadur ...	7	47,5	2	12,75	4260	A_0 scharf, A_3A_4 schwach getrennt	$I_3 \sim 10{,}1$	
34	Colvadur ...	7	47,5	3	6,49	4264	normales RD von Cell II	I_3 nicht mehr vorhanden	
35	Colvadur ...	7	47,5	4	2,75	4261	normales RD von Cell II (Interf. v. auskristall. Jod)	nicht vorhand.	
36	Colvadur ...	7	47,5	5	1,77	4263	normales RD von Cell II (Interf. v. auskristall. Jod)	nicht vorhand.	
37	Colvadur ...	8	48	1	**24,35**	4315	A_3A_4 verschwommen, vgl. Abb. 14	I_3 breit	
38	Colvadur ...	8	48	3	5,45	4310	normales RD von Cell II	nicht vorhand.	
39	Colvadur ...	6	30,35	1	13,76	4170	A_0, A_3A_4 (gut getrennt)	$I_3 = 9{,}4$	
40	Colvadur ...	3	17,85	1	4,97	4158	normales RD von Cell II	nicht vorhand.	
41	Ramie merz..	15	91,30	2	32,60	4320	A_0, A_3A_4 (getrennt)	kontin. Streuung ab J_3 bis Primärfleck (intensiv)	diffus. Interf.-streifen v. 11–5 Å i. Richtg. Schichtlinienverbreit. 11,2, 3,0 m. Schichtlinienverbreit.
42	Ramie merz..	15	91,30	6	10,44 (40 mm) 4373 (120 mm)	4384	normales RD von Cell II vgl. Abb. 12a	$I_3 = 9{,}3$	
43	Ramie merz..	15	91,30	7	9,27 (40 mm) 4365 (120 mm)	4383	normales RD von Cell II vgl. Abb. 12b	nicht vorhand.	
44	Baumwolle merz.	17	119,8	2	47,90	4318	A_0 nicht erkennbar, A_3A_4 gut getrennt	$I_3 = 9{,}2$	

Tabelle 6

Vergleichende Röntgencharakterisierung von Zellulosefasern mit annähernd gleichem Jodgehalt, eingestellt direkt durch Aufjodierung und durch partielle Entjodung mit Wasser bzw. mit Dioxan

Nr. in Tab. 1–3	Faserart	Jodierung und Anzahl der Waschbehandlungen	% J	Film-Nr.	Röntgen-Charakterisierung Zellulose-Interferenzen	neue Interf. d in Å Äquator	Meridian
1	Colvadur ..	direkt	11,5	4580	normales RD von Cell II vgl. Abb. 2		
23	Colvadur ..	101% J – 5×	10,44	4252	normales RD von Cell II		
30	Colvadur ..	70,7% J – 5×	9,10	4269	normales RD von Cell II		
47	Colvadur ..	109,8% J – 2× 95% Dioxan	9,14	4189	A_0, A_3A_4 getrennt	$I_3 = 9{,}4$	
	Ramie merz.	direkt	10,23	4653	normales RD von Cell II		
43	Ramie merz.	91,3% J – 7×	9,27	4383	normales RD von Cell II vgl. Abb. 12 b		
2	Colvadur ..	direkt	13,9	4622	A_0 breit, A_3A_4 noch getrennt vgl. Abb. 11a	I_3 9 (unscharf)	
39	Colvadur ..	30,35% J – 1×	13,76	4170	A_0, A_3A_4 gut getrennt	$I_3 = 9{,}4$	
29	Colvadur ..	70,7% J – 4×	14,24	4265	normales RD von Cell II vgl. Abb. 11 b	I_3 noch erkennbar	
45	Colvadur ..	113,4% J – 1× 95% Dioxan	14,91	4185	A_0 sehr schwach, A_3A_4 nicht getrennt	$I_3 = 9{,}3$	
	Ramie merz.	direkt	13,75	4650	normales RD von Cell II	I_3 9 (schwach)	
55	Ramie merz.	72,3% J – 2× 100% Dioxan	14,37	4236	normales Rd von Cell II vgl. Abb. 13	$I_3 = 9{,}4$	
3	Colvadur ..	direkt	17,85	4164	A_0 breit, A_3A_4 nicht getrennt	I_3 9 (diffus)	
4	Colvadur ..	direkt (—1° C)	18,3	4004			
28	Colvadur ..	70,7% J – 3×	17,68	4268	normales RD von Cell II	I_3 breit	
5	Colvadur ..	direkt	29,5	3996			
6	Colvadur ..	direkt	30,35	4160	A_0 breit, A_3A_4 nicht getrennt	nicht vorhanden	
25	Colvadur ..	101% J – 3×	27,70	4317	normales RD von Cell II	I_3 schwach angedeutet	
21	Colvadur ..	101% J – 3×	26,95	4256	A_0, A_3A_4 getrennt, II_1	nicht vorhanden	
27	Colvadur ..	70,70% J – 2×	27,70	4275	A_0 sehr schwach, A_3A_4 schwach getrennt	I_3 breit und stark	
49	Colvadur ..	31,40% J – 100% Dioxan	26,70	4200	A_3A_4 nicht getrennt	I_3 unscharf	
7	Colvadur ..	direkt	47,50	4266	A_0 breit, A_3A_4 breit, nicht getrennt		
57	Colvadur ..	72,30% J – 100% Dioxan	46,65	4231	A_3A_4 getrennt (A_4 intensiver als A_3)	$I_3 = 8{,}9$ (scharf und intensiv)	
20	Colvadur ..	101% J – 2×	49,30	4258	A_3A_4 (beginnende Aufspaltung)	I_3 9,4	
26	Colvadur ..	70,70% J – 1×	42,10	4270	A_0 sehr schwach, A_3A_4 nicht getrennt	I_3 breit und stark	
44	Baumwolle merz.	119,8% J – 2×	47,90	4318	A_0 nicht erkennbar, A_3A_4 gut getrennt	$I_3 = 9{,}2$	

2% Jod bei der Aufjodierung (Versuch 1 in Tab. 2 und Abb. 2), bei Ramie erst bei 9,27% Jod.

In Abb. 12a und 12b sind die Röntgenfaserdiagramme von Ramie mit den typischen Jodgehalten von 10,44% und 9,27% Jod gegenübergestellt, woraus klar hervorgeht, daß erst bei 9,27% Jod der bei 10,44% Jod noch deutlich vorhandene innere Reflex I_3 völlig verschwunden ist.

Tab. 7 gibt die Röntgencharakterisierung von weiteren Auswaschprodukten, die einer teils zusätzlichen, teils ausschließlichen Behandlung mit Dioxan ausgesetzt waren. Auch durch Dioxan verlieren die jodierten Fasern Jod, wobei gegenüber den primär jodierten mit gleichem Jodgehalt eine noch weitere Verschärfung der Interferenzen beobachtet wird als nach dem Auswaschen nur mit Wasser.

Bei der Behandlung mit Dioxan bleibt Jod länger im Gitter zurück, was wohl durch eine geringere Quellung der Fasern in Dioxan gegenüber Wasser begründet ist. Das Röntgendiagramm von jodierter merzerisierter Ramie in Abb. 13 mit 14,37% Jod, das aus dem Primärjodid mit 72,30% J durch zweimalige Behandlung mit Wasser (Trocknung) und reinem Dioxan (100%ig) hervorgegangen ist (Versuch 55), zeigt im vorzüglich ausgebildeten Interferenzbild von Zellulose II die innere Interferenz I_3 mit $d = 9{,}4$ Å scharf und etwa gleich intensiv wie A_0 der Zellulose. Auch nach einer zusätzlichen Behandlung mit 95% Dioxan statt 100%, wobei der Jodgehalt auf 3,25% J absinkt (Versuch 56 in Tab. 7), ist I_3 immer noch – wenn auch mit schwacher Intensität – vorhanden (vgl. weitere Versuche 47/48, 57/58 in Tab. 7). Um bei der EM-Untersuchung die Anwesenheit von Jod in der kristallinen Phase sicher auszuschließen, empfiehlt es sich, beim Auswaschen mit Dioxan einen Jodgehalt von nur höchstens 2% zu wählen (Tab. 7, Versuch 51, 54).

Die Versuche der Tab. 5 lassen weiter erkennen, daß bei gleichem Jodgehalt die Struktur des Auswaschproduktes von der Zahl der Wasserbehandlungen abhängt. Je nach dem Ausgangsjodgehalt wird z. B. in Tab. 5 für Colvadur ein Jodgehalt von etwa

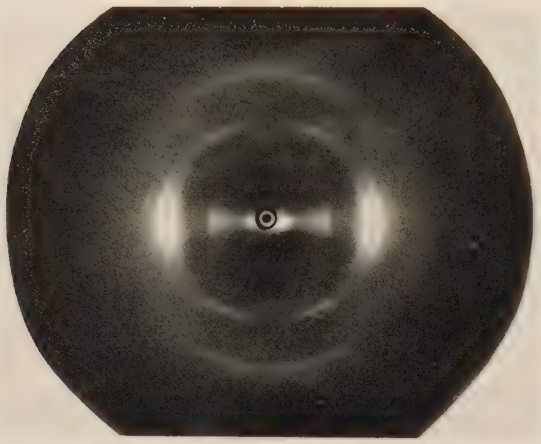


Abb. 12a. Röntgenfaserdiagramm von jodhaltiger Ramie merz. mit 10,44% J, erhalten aus Jod-Ramie mit 91,3% J nach sechsmaligem Auswaschen

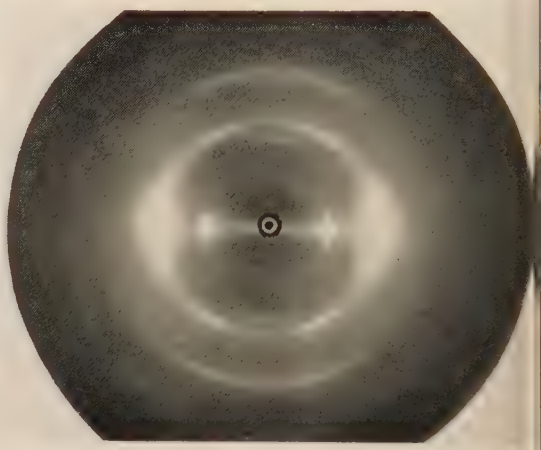


Abb. 12b. Röntgenfaserdiagramm von jodhaltiger Ramie merz. mit 9,27% J, erhalten aus Jod-Ramie mit 91,3% J nach siebenmaligem Auswaschen

Tabelle 7

Röntgencharakterisierung von jodierten Zellulosefasern nach Behandlung mit Wasser und Dioxan
Der Jodgehalt nach der jeweiligen Behandlung ist in Klammern angegeben

Vers.-Nr.	Faserart	Auf-jodierung: Vers.Nr. in Tab. 1	Auf-jodierung: % J	Nachbehandlung: Zahl d. Behandl. mit Wasser	Nachbehandlung: Trocknung	Dioxanbehandl. (Flotte 1:50; 10′ gewälzt): % Dioxan	Dioxanbehandl. (Flotte 1:50; 10′ gewälzt): % J	Film-Nr.	Röntgen-Ergebnis: Zellulose-Interferenzen	Röntgen-Ergebnis: neue Interferenzen d in Å: Äquator	Röntgen-Ergebnis: neue Interferenzen d in Å: Meridian
45	Colvadur ...		113,4	1 (85,4% J)	3h Luft (27,53% J)	95	14,91	4185	A_0 sehr schwach, A_3A_4 nicht getrennt	$I_3 = 9{,}3$	
46	Colvadur ...		113,4	2 (54,5% J)	3h Luft (12,22% J)	95	12,57	4178	A_0 schwach, A_3A_4 Trennung angedeut.	$I_3 = 9{,}4$	
47	Colvadur ...		109,8	2	16h Vakuum P_2O_5	95	9,14	4189	A_0 schärfer, A_3A_4 getrennt	$I_3 = 9{,}4$	
48	Colvadur ...		109,8	2	16h Vakuum P_2O_5	90	4,89	4190	A_0 scharf, A_3A_4 gut getrennt	$I_3 = 9{,}4$	
49	Colvadur ...		31,4		48h Vak. P_2O_5	100	26,70	4200	A_3A_4 nicht getrennt	I_3 unscharf	
50	Colvadur ...		31,4		48h Vak. P_2O_5	95	8,16	4202	A_0 schwach, A_3A_4 schwach getrennt		
51	Colvadur ...		31,4		48h Vak P_2O_5	90	2,09	4201	A_0 scharf, A_3A_4 schwach getrennt	nicht vorhanden	
52	Ramie nat. .	13	66,0	2	48h Vak. P_2O_5	100	1,87	4216	norm. RD v. Cell I		
53	Ramie nat. .	13	66,0		48h Vak. P_2O_5	100	36,30	4213	norm. RD v. Cell I	$I_3 = 9{,}0$	
54	Ramie nat. .	13	66,0		48h Vak. P_2O_5	95	2,29	4215	norm. RD v. Cell I	$I_2 = 13{,}5$	
55	Ramie merz..	14	72,3	2	48h Vak. P_2O_5	100	14,37	4236	norm. RD v. Cell II vgl. Abb. 13	$I_3 = 9{,}4$ (gleich intens. wie A_0)	
56	Ramie merz..	14	72,3	2	48h Vak. P_2O_5	95	3,25	4230	norm. RD v. Cell II	I_3 s. s. schw.	
57	Ramie merz..	14	72,3		48h Vak. P_2O_5	100	46,65	4231	A_3A_4 getrennt (A_3 intensiver als A_4)	$I_3 = 8{,}9$ (scharf und intensiv)	
58	Ramie merz..	14	72,3		48h Vak. P_2O_5	95	7,96	4232	norm. RD v. Cell II	I_3=9,1 10,1 schw. (I_0 v. Cell?)	
59	Baumwolle merz.	16	88,2	2	48h Vak. P_2O_5	100	19,95	4226	norm. RD v. Cell II	$I_3 = 9{,}3$ (stark)	
60	Baumwolle merz.	16	88,2	2	48h Vak. P_2O_5	95	4,33	4221	norm. RD v. Cell II	$I_3 = 9{,}2$ (schw.)	
61	Baumwolle merz.	16	88,2		48h Vak. P_2O_5	100	40,65	4235			
62	Baumwolle merz.	16	88,2		48h Vak. P_2O_5	95	11,16	4239	norm. RD v. Cell II	$I_3 = 9{,}4$ (schw., breit)	
63	Fichtenzellst. merz.Modocord X	18	77,9	2	48h Vak. P_2O_5	100	17,06	4237	A_3 vorhanden, A_4 s. schw.	$I_3 = 9{,}7$ (schw.)	
64	Fichtenzellst. merz.Modocord X	18	77,9	2	48h Vak. P_2O_5	95	5,98	4225	norm. RD v. Cell II	$I_3 = 9{,}7$	
65	Fichtenzellst. merz.Modocord X	18	77,9		48h Vak. P_2O_5	100	36,25	4228	A_3A_4 nicht getrennt	$I_3 = 9{,}2$; $I_2 = 14{,}7$ (schw.)	

27% erhalten: nach einmaliger Behandlung mit Wasser bei 47,5% Ausgangsjod auf der Faser, nach zweimaliger Behandlung mit 70,0% Ausgangsjod, nach dreimaliger Behandlung bei 101% Ausgangsjod. Nur nach dreimaliger Behand-

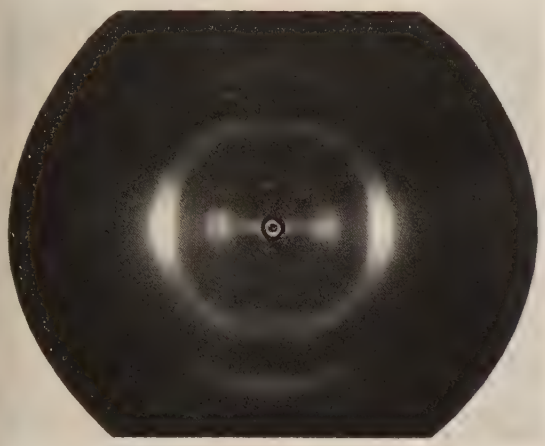


Abb. 13. Röntgenfaserdiagramm von jodhaltiger Ramie merz. mit 14,37% J, erhalten aus Jod-Ramie mit 72,3% J, nach Behandlung mit Wasser (zweimal) und Dioxan (100%ig, einmal)

lung mit Wasser zeigen die Präparate die schon gut ausgebildeten Interferenzen der Zellulose II mit deutlich erkennbarem innerem Reflex I_3, während nach zweimaliger Behandlung mit Wasser und noch stärker

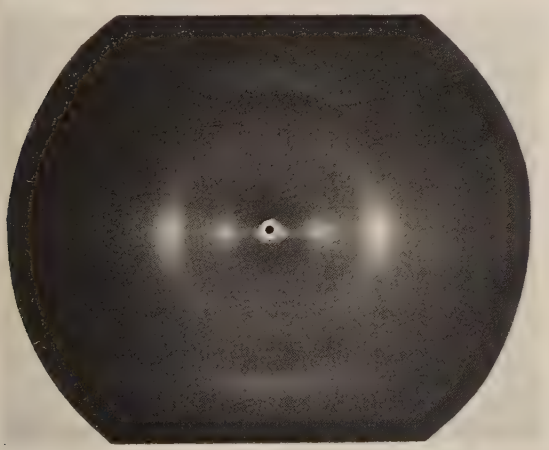


Abb. 14. Röntgenfaserdiagramm von jodhaltiger Colvadurfaser mit 24,3% J, erhalten aus Jod-Colvadur mit 48% J nach einmaliger Behandlung mit Wasser

nach nur einmaliger Behandlung die Zelluloseinterferenzen noch unscharf und diffus sind und der innere Reflex gegenüber A_0 der Zellulose nicht abgesetzt ist (vgl. Abb. 14).

Diese Abhängigkeit des Gitterzustandes von der Anzahl der Waschoperationen macht sich auch noch bei den an diese Versuche anschließenden weiteren Behandlungen mit Wasser bemerkbar. Durch die Behandlungen mit Wasser erfolgt eine Rekristallisation des bei der Aufjodierung stark gestörten Zellulosegitters z. T. zu Zellulose selbst, z. T. zu einer oder in Abhängigkeit vom Jodgehalt zu mehreren Jod-Zellulose-Verbindungen (diskontinuierlicher Übergang, vgl. S. 134/137). Die Versuche bestätigen, daß selbst dann noch mit einer teilweisen Einlagerung von Jod in die ursprünglich gittergeordnete Phase gerechnet werden muß, wenn die Zelluloseinterferenzen beim Auswaschen bereits scharf geworden sind, d. h. es kann in derartigen Auswaschprodukten rekristallisierte Zellulose neben durch Jod noch gittergestörter Zellulose vor-

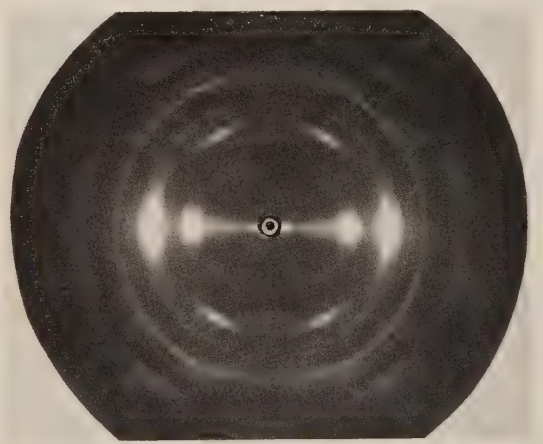


Abb. 15. Röntgenfaserdiagramm von jodhaltiger Ramie nach dem Auswaschen (0,9% J) mit teilweise orientiert eingelagertem, grob kristallinem Jod

liegen, was ebenfalls bei der Vorbereitung der Präparate für die EM-Untersuchung berücksichtigt werden muß. Will man die ursprünglich in den Zellulosefasern vorliegenden Strukturverhältnisse im EM erfassen, dann sollte bei den untersuchten Präparaten tunlichst eine zusätzliche Gitterstörung von ursprünglich kristalliner Zellulose durch Jodaufnahme vermieden sein.

Jodabscheidung beim Auswaschen. Es sei bemerkt, daß oft, aber nicht regelmäßig in den ausgewaschenen Präparaten fein auskristallisiertes Jod an den Fasern mikroskopisch erkennbar ist, das auch in den Röntgendiagrammen mit Interferenzpunkten auf Debye-Ringen (Abb. 15) erscheint, die grob kristallisiertem Jod zuzuordnen sind. Dieses Jod ist mitunter auch orientiert eingelagert. Abb. 15 zeigt die Interferenzen von grob kristallisiertem Jod, die dem Ramie-Diagramm überlagert sind. Die zwei starken inneren

Ringe haben die Netzebenenabstände 3,61 und 3,09 Å. Die Interferenz mit 2,46 Å ist sehr deutlich auf dem Meridian orientiert. Eine schwache Interferenz mit $d = 2{,}32$ Å bildet einen breiten Bogen auf dem Äquator. Die Vermessung der Interferenzen von elementarem Jod ergab:

Å
3,60 s. st.
3,04 s. st.
2,42 m.
2,29 schw.
2,08 s. schw.
2,01 schw.
1,95 schw.

Wir weisen auf diese nicht systematisch auftretende Erscheinung ausdrücklich hin, um eine Verwechslung mit der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen systematischen Erscheinung auszuschließen, nach der die bekannten Interferenzen von kristallinem Jod nach der Einlagerung in die gitterungeordneten Bereiche oder im Gitter nicht erscheinen.

Auswaschbarkeit von Jod aus ungeordneten und geordneten Faserbereichen. Nachdem durch die Röntgenuntersuchung eine Zuordnung des Jods auf die gittergeordneten und gitterungeordneten Bereiche möglich ist, läßt sich durch Vergleich der Auswaschreihen von Zellulose mit verschieden hohen Ausgangsjodgehalten (Abb. 16, Reihen a bis e) erkennen, daß das Jod in der ungeordneten Phase leichter auswaschbar ist als das im Gitter.

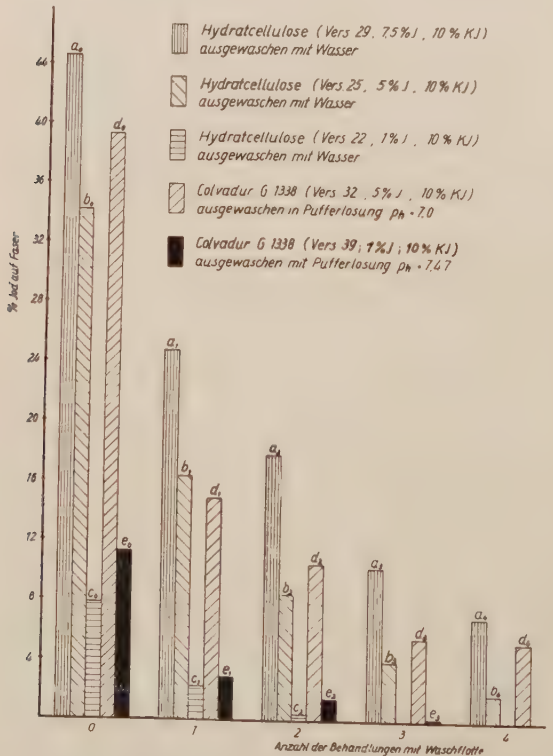

Hydratcellulose (Vers 29, 7.5%J, 10% KJ) ausgewaschen mit Wasser
Hydratcellulose (Vers 25, 5%J, 10% KJ) ausgewaschen mit Wasser
Hydratcellulose (Vers 22, 1%J, 10% KJ) ausgewaschen mit Wasser
Colvadur G 1338 (Vers 32, 5%J, 10% KJ) ausgewaschen in Pufferlösung pH = 7.0
Colvadur G 1338 (Vers 39, 1%J, 10% KJ) ausgewaschen mit Pufferlösung pH = 7.47
% Jod auf Faser
Anzahl der Behandlungen mit Waschflotte

Abb. 16. Vergleich von Auswaschreihen verschieden hochjodierter Zellulose (Jod in der ungeordneten Phase und Jod im Gitter)

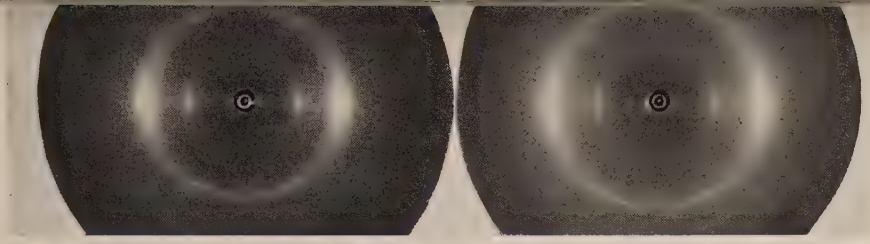
In Reihe b ist z. B. der Jodgehalt nach zweimaliger Behandlung mit Wasser von 34% (Säule b_0) auf 8% (Säule b_2) abgesunken, der dem Ausgangsjodgehalt (Säule c_0) des Präparates der Reihe c entspricht. Während nun nach zwei Behandlungen dieser Ausgangsjodgehalt auf ungefähr 0,3% (Säule c_2) absinkt, besitzt die Zellulose der Reihe d mit dem vergleichbaren Jodgehalt von 8% nach zwei weiteren Behandlungen noch 2% Jod (Säule b_4). Durch die Röntgenuntersuchung ist erwiesen (vgl. Tab. 2 und 5), daß der Ausgangsjodgehalt des Präparates der Reihe c ausschließlich im ungeordneten Anteil, der Jodgehalt (8%) der Faser der Reihe b aber mindestens teilweise noch vom Gitter gebunden ist (ähnliches wird beim Vergleich von Auswaschreihe a mit b ersichtlich. vgl. Säulen a_2 und b_3).

Es ist bemerkenswert, daß nach dem Auswaschen hochjodierter (etwa 70% J) natürlicher Ramie, bei der Röntgeninterferenzen von Zellulose nicht mehr erkennbar sind, wieder die Interferenzen der natürlichen Zellulose und nicht die der Hydratzellulose auftreten; nach den bisherigen Erfahrungen entsteht bei der Regenerierung der Zellulose aus ihren Verbindungen, z. B. mit Säuren und Alkalien, ausschließlich das Gitter der Hydratzellulose.

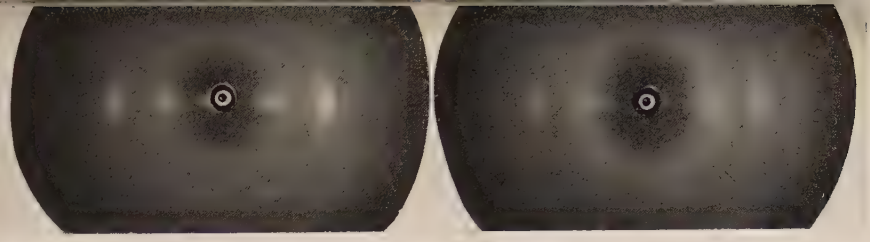
Die Auswaschreihen *d* und *e* sind mit gepufferten Waschflotten ($p_H = 7$) durchgeführt, wobei der Effekt noch stärker hervortritt[12]). Durch die Röntgenuntersuchung ist erwiesen, daß der Ausgangsjodgehalt des Präparates der Reihe *e* ausschließlich im ungeordneten Anteil (vgl. Tab. 2, Vers. 1), der Jodgehalt der Reihe *d* (Säule d_2) aber mindestens teilweise noch vom Gitter gebunden ist (vgl. Tab. 5, Vers. 42). Der leichteren Auswaschbarkeit bei Reihe *c* entspricht also Jod in gitterungeordneten Bereichen, der schwereren Auswaschbarkeit bei Reihe *b* Jod im geordneten Bereich.

Einfluß von JK auf die kristalline Phase in Zellulose. Für die Störung der Gitterbereiche bei der Jodierung von Zellulose durch Lösungen von Jod in Jodkalium/Wasser ist noch eine weitere Erscheinung zu berücksichtigen, die in einer ebenfalls unerwarteten Wirkung von JK selbst (ohne Jod) auf das Zellulosegitter besteht. Tab. 8 gibt die Änderungen im Röntgendiagramm der Zellulose für die RT-Seide Colkord NX sowie für die hochverstreckte Zellwolle Colvadur durch JK-Lösungen, woraus zu entnehmen ist, daß oberhalb von etwa 10% JK in den Lösungen die Interferenzen der Zellulose (Röntgenaufnahme unter Flüssigkeit) unscharf werden, um schließlich oberhalb 24% JK-Lösung völlig

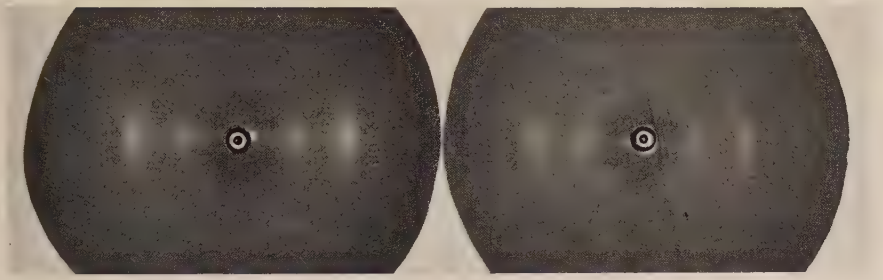
[12]) Damit ist ein p_H-Einfluß als Ursache für die Erscheinung ausgeschlossen.



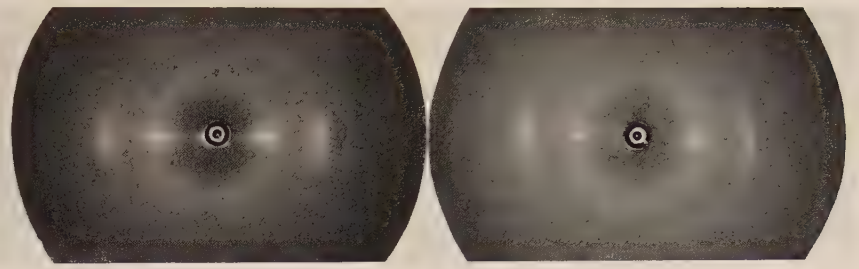
unbehandelt



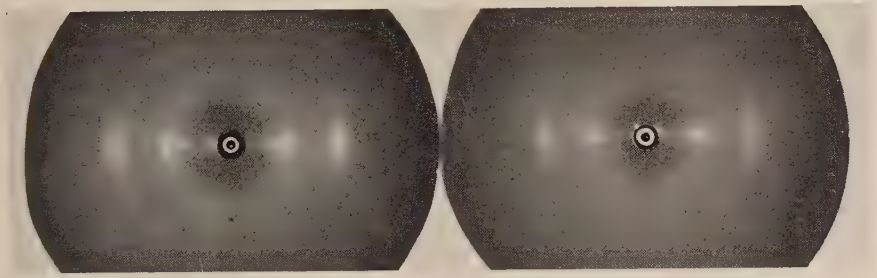
12% ige KJ-Lösung



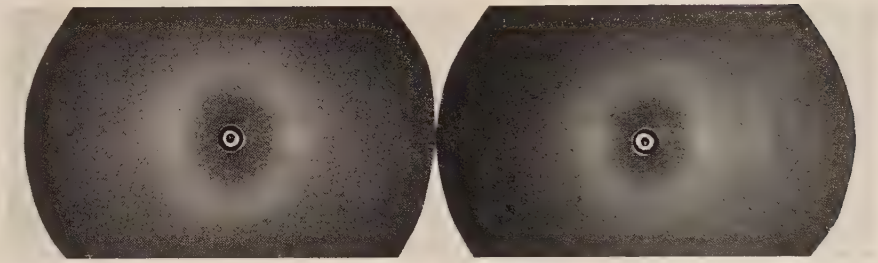
6% ige KJ-Lösung



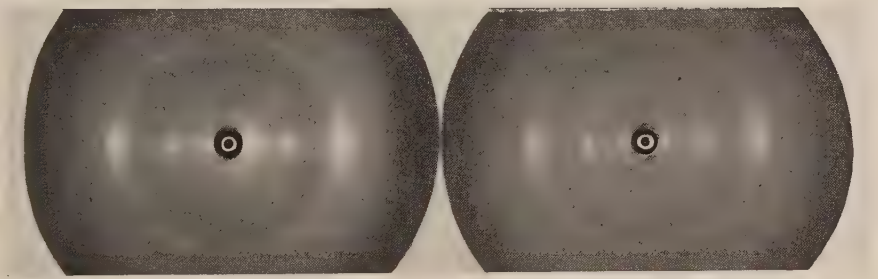
18% ige KJ-Lösung



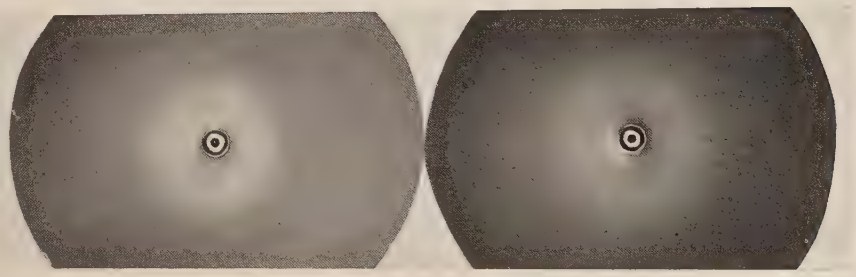
8% ige KJ-Lösung



24% ige KJ-Lösung



10% ige KJ-Lösung



30% ige KJ-Lösung

Abb. 16a. Röntgen-Faserdiagramme von RT-Seide (Reihe 1) und Colvadur (Reihe 2) in KJ-Lösungen steigender Konzentration

Tabelle 8

Beeinflussung des Zellulosegitters (Reifenseide [Colcord NX] und hochverstreckte Zellwolle [Colvadur]) durch Jodkaliumlösung verschiedener Konzentration

% JK in Lösung	Quellung in % Querschnittsvergrößerung*)	Film Nr. **)	Röntgenergebnis (Faser unter Flüssigkeit durchstrahlt)
0	45–50	827 (3256)	Gut orientiertes Zellulosediagramm (Cell II)
6		4809 (4810)	Zelluloseinterferenzen fast unverändert, A_0 nach innen verbreitert
8	65	3617 (4803)	Zelluloseinterferenzen vorhanden, A_0 stärker verschmiert
10		4800 (4801)	Wie bei 8% JK
12		4790 (4789)	Wie bei 8% JK
18		4787 (4788)	Wie bei 8% JK
24	70	4783 (4784)	Diffuser Debye-Ring, schwache Andeutung eines diffusen Äquatorreflexes (A_3A_4)
30		4767 (4769)	Interferenzen nicht erkennbar (nur diffuse Ringzone)
74	150	3959	Keine Interferenzen.
Jodkalium vollständig ausgewaschen			Gut orientiertes Zellulosediagramm (Cell II)

*) Durch Planimetrierung mikroskopischer Querschnitte (s. u.).
**) Nr. für Colvadur in Klammern.

zu verschwinden. In Abb. 16a sind die Röntgenfaserdiagramme der in Tab. 8 angegebenen Quellversuche zusammengestellt. Die ersten Andeutungen einer Beeinflussung des Zellulosegitters sind bereits bei 6–8%iger JK-Lösung durch eine Verunschärfung der Äquatorinterferenz A_0 zu erkennen.

Die JK-Konzentrationen der bei der Jodierung verwendeten Jodlösungen liegen etwa zwischen 5 und 10%. Bei der Einwirkung von J_3K-Lösungen wird neben Jod auch JK, und zwar weniger JK als Jod, von der Faser aufgenommen. Beim Auswaschen (Wasser, Neutralsalzlösung) geht JK rascher aus der Faser heraus als Jod (vgl. Kurve 1a für die Änderung von J_2 : JK in Abb. 10). Beide Einflüsse führen also zu einer Herabsetzung der wirksamen JK-Konzentration bei der Jodierung, so daß diese sicher unterhalb der kritischen Konzentration liegt, die bei den Versuchsreihen der Abb. 16a zu einer wesentlichen Änderung der Zelluloseinterferenzen führt (bei etwa 12% JK). Wir sind daher der Auffassung, daß die bei der Jodierung beobachteten Gitteränderungen auf J_3K zurückzuführen sind. Dabei sollte allerdings nicht übersehen werden, daß schon bei 6% JK, ohne Gegenwart von Jod, eine gewisse Beeinflussung der Interferenz A_0 der Zellulose festzustellen ist.

Da Jod in reinem Wasser unlöslich ist, dürfte das in der Faser verbliebene JK für die Rücklösung des Jods aus der Faser beim Behandeln mit Wasser maßgebend sein, womit auch der Verlauf der Auswaschkurven recht gut in Übereinstimmung steht (kleiner werdende Differenz im Jodrückstand zwischen aufeinanderfolgenden Wasserbehandlungen bei fortschreitender Wiederholung).

Man kann die beobachtete Wirkung von JK auf das Zellulosegitter auf Affinitäten zwischen JK und Zellulose ähnlich der Wirkung von Rhodansalzen[13]) zurückführen. Auch in JK-Lösungen geht eine Quellung (Wasseraufnahme) mit der Gitteränderung parallel (vgl. Tab. 8, zweite Spalte).

Zur Bestimmung der Quellung wurden Querschnitte der Faser unmittelbar (Festlegung ohne Eiweiß) auf einem Objektträger während 5 min frei schwimmend auf der Oberfläche des Quellmittels durchgequollen mikroskopisch aufgenommen und ausplanimetriert. Die in der Tab. 8 angegebenen Prozentzahlen sind Mittelwerte von 50 Querschnitten.

Form und Verteilung des Jods in den ungeordneten Faserbereichen. Für das von der ungeordneten Phase aufgenommene Jod ist zunächst zu berücksichtigen, daß bei derartig jodierten Fasern systematisch keine Interferenzen von Jodkristallen auftreten. Da Jod bei der Aufjodierung von Zellulose ohne Änderung ihrer Interferenzen in Ge-

[13]) Katz, J. R. und J. C. Derksen, Rec. trav. chim. **50**, 149, 736, 746 (1931).; Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter (Leipzig 1928).

wichtsbeträgen bis zu ~ 12% der Zellulose aufgenommen werden kann, sollte man erwarten, daß Mengen dieser Größenordnung röntgenographisch in Erscheinung treten, wenn das Jod in Form kompakter Kristalle vorhanden ist. Man wird daher in der Annahme nicht fehl gehen, daß dieses Jod in anderer Weise eingelagert ist. Es liegt nahe, hierfür röntgenographisch unwirksame dünne Schichten, z. B. an der Oberfläche der Elementarfibrillen, anzunehmen, die sehr ähnlich denen der natürlichen Zellulosefasern auch in den gefällten Fäden vorkommen. In allen den Fällen, in denen aber im Elektronenmikroskop große Perioden in Faserrichtung erkennbar sind – und das trifft bei Einhaltung der aufgezeigten Jodierungsbedingungen mit mehr oder weniger großer Deutlichkeit immer zu –, kommt eine gleichmäßige Belegung der Fibrillenoberfläche mit einer dünnen Jodschicht kaum in Frage. Viel wahrscheinlicher ist es, daß die Jodeinlagerung diskontinuierlich ist, indem sie sich bis zur Quote von 12% gemäß der eingangs erörterten Auffassung auf die ungeordneten Abschnitte beschränkt und in diesen in einer hoch-dispersen Form verteilt ist. Dabei haben sich bisher keine Unterschiede in verschiedenen Entfernungen von der Fibrillenoberfläche ergeben[14]).

Farberscheinung und Dichroismus. Bei der Jodierung mit J_3K-Lösungen färben sich die Kuralon- und Zellulosefasern je nach der aufgenommenen Jodmenge bräunlich-rot bis zu sehr tiefen Farbtönen an (Tab. 9). Beim Behandeln mit Wasser schlägt die Farbe nach blau um, das zunächst noch mischfarbig ist, nach der zweiten oder dritten Behandlung

[14]) Dies wurde im Elektronenmikroskop durch vergleichende Aufnahmen bestätigt.

Tabelle 9

Färbung, Dichroismus (Fasern unter Kanadabalsam beobachtet) und Röntgeninterferenzbild von jodierten Zellulosefasern mit steigendem Jodgehalt vor der Behandlung mit Wasser

Vers.-Nr.	Faserart	% J/Faser	Färbung im Durchlicht	Dichroismus (Prüfung unter Kanadabalsam)	Röntgeninterferenzbild Film-Nr.	Zellulose-interferenzen	Jodeinfluß
	Reyon	0,5	bräunl.-rot	goldgelb-hellgelb			
1	Colvadur ..	11,5	mittelbraun	rotbraun-gelb	4580	normal (Abb. 2)	nicht erkennbar
2	Colvadur ..	13,4	mittelbraun	dunkelrotbraun-blaßgelb	4646	A_0 sehr breit, A_3A_4 kaum getrennt	diffuser innerer Reflex
	Colvadur ..	13,9	mittelbraun	dunkelrotbraun-gelbbraun	4622	A_0 sehr verschwommen, A_3A_4 nicht getrennt	
	Reyon	16,75	dunkel-braunrot	schwarz-leuchtend braunrot			
3	Colvadur ..	17,85			4164	A_0 breit, A_3A_4 nicht getr.	diffus. innerer Reflex $d = 9$ Å
	Colvadur ..	42,1	schwarz	schwach: schwarz-dunkelbraun			
7	Colvadur ..	47,50	schwarz	sehr schwach: schwarz-dunkelrotbraun	4266	nicht vorhanden	orient. diffus. Äquatorinterf. meridiale Streuung
9	Colvadur ..	70,70	schwarz	nicht feststellbar	4271	nicht vorhanden	diffus. Streuung auf Äquator und Meridian, scharfe starke Äquatorinterf. $d = 22{,}76$ Å
11	Colvadur ..	101,0	schwarz	nicht feststellbar	4255	nicht vorhanden	schw. diffus. Äquatorinterferenzen
	Ramie	2,5	braunrot	rotbraun-hellgelb			
	Ramie	5,3	braunrot	rotbraun-hellgelb			
	Ramie	6,04	mittelbraun	dunkelbraun-gelbbr.	4641	norm. RD v. Cell II	nicht vorhanden
	Ramie	10,23	mittelbraun	dunkelbraun-orange	4653	norm. RD v. Cell II	nicht vorhanden
	Ramie	13,75	braun	schwarz-leuchtend rotbraun	4650	A_0 etwas unschärfer, A_3A_4 normal	diffus, innerer Reflex von A_0 getr. $d \approx 9$ Å
	Ramie	19,64	braun	schwarz-rotbraun	4649	A_0 unscharf, A_3A_4 fast normal	innerer Reflex intensiver u. schärfer v. A_0 getr.
14	Ramie merz.	72,30			4220	nicht vorhanden (Abb. 8)	diffus. Streuungen auf Äquat. u. Schichtlinie; 1. Ordnung auf d. Meridian intensiv und scharf
15	Ramie merz.	91,30			4321	nicht vorhanden (Abb. 9)	diffus. Streuung auf Äquat. u. Schichtlinien; 2 intens. scharfe Äquat. Interf. $d_3(?) = 11{,}34$, $d_2 = 16{,}07$

aber als ein reines Blau erscheint. Man kann annehmen, daß Jod zunächst in die Faser in Form der in der Lösung vorhandenen $[J_3]^-$-Ionen zusammen mit $[K]^+$-Ionen eindiffundiert und dort mit bräunlichroter Farbe aufgenommen wird. Erst bei den Behandlungen mit Wasser, wobei die Faser JK in erheblichem Umfang abgibt (Kurve I a in Abb. 10), entsteht die blaue polymere Kettenform (S. 134/135) des Jods (Tab. 10). Die rotbraune Farbe entspricht dem noch vorherrschend JK enthaltenden Jodkomplex, der erst nach der Abnahme an JK in die polymer eingelagerte Jodform übergeht. Ob die blaue Form überhaupt kein Jodkali enthält, ist noch nicht zu entscheiden. Jedenfalls ist der JK-Gehalt der Fasern im Stadium der Blaufärbung nur sehr gering.

Der Dichroismus der jodierten Fasern weist ebenfalls charakteristische Unterschiede vor und nach dem Behandeln mit Wasser auf. Bei Parallelstellung von Faserlängsachse und Polarisationsebene zeigen zunächst alle jodierten Fasern stärkere Absorption (Abb. 17), wonach man entsprechend der Annahme, daß die längere Achse der Indexellipse auch in den jodierten Fasern in Richtung der Faserachse liegt, von einem negativen Dichroismus (Längsachse der Indexellipse parallel zur Polarisationsebene des

Tabelle 10

Färbung, Dichroismus und Röntgeninterferenzbild von jodierten Cölvadurfasern vor und nach der Behandlung mit Wasser (Fast alle Präparate zeigten im Polarisationsmikroskop und im RD Jodkristalle)

Vers.-Nr.	% J/Faser	Zahl d. Behandl. m. H_2O	Färbung im Durchlicht	Dichroismus	Film-Nr.	Röntgeninterferenzbild: Zellulose-interferenzen	Röntgeninterferenzbild: Jodeinfluß
11	101,0	0	schwarz	nicht deutl. feststellbar	4255	nicht vorhanden	orientierte diffuse Äquatorinterferenz (intensiver)
19	81,90	1	schwarz	sehr schwach: dunkelbraunrot-schwarz	4257	nicht vorhanden	orientierte diffuse Äquatorinterf. stärker als in 4255
16	49,30	2	blauschwarz	schwach: blauschwarz-schwarz	4258		Verschärf. d. Interf. (Cell?)
21	26,95	3	mittelblau	gut: leuchtendblau-schwarz	4256	A_0, A_3A_4 (getrennt) II_1	diffus. Streuung zwischen A_0 und Primärfleck
22	20,95	4	hellblau	sehr gut: blaßblau-dunkelblau	4253	A_0, A_3A_4 (schärfer getrennt) II_1	diffus. Streuung zwischen A_0 und Primärfleck
23	10,44	5	graublau	sehr gut: fast farblos-blau	4252	norm. RD v. Cell II (A_0 sehr scharf)	nicht erkennbar
9	70,70	0	schwarz	nicht feststellbar	4271	nicht vorhanden vgl. Abb. 6	diffus. Streuung auf Äquator u. Meridian. Scharfe Äquatorinterf. $d = 22{,}76$
26	42,10	1	schwarz	sehr geringer Dichroismus	4270	A_0 sehr diffus u. intensiv, A_3A_4 verschwommen	diffus. Streuung zwischen A_0 und Primärfleck
27	27,70	2	dunkelviolett	schwach: grauviolett-schwarz	4275	A_0 noch diffus, A_3A_4 schwach getrennt	Andeutung v. innerer Interferenz
28	17,68	3	dunkelblauviolett	gut: leuchtendblau-schwarz	4268	A_0 scharf, A_3A_4 gut getrennt	innere Interf. (unscharf, von A_0 gut abgesetzt) $d \approx 9$ Å
29	14,24	4	hellblau	sehr gut: blaßblau-dunkelblau	4265	norm. RD v. Cell II	innere Interf. diffus
30	9,10	5	hellblau	gut: farblos-blau	4269	norm. RD v. Cell II	innere Interf. nicht mehr erkennbar
7	47,50	0	schwarz	sehr schwach: dunkelrotbraun-schwarz	4266	nicht vorhanden	orient. diffus. Äquat. Interf.; meridial. Streuung, intensiv, d_2 (nach innen bes. verschmiert)
32	26,90	1	dunkelrotbraun	schwach: dunkelrotbraun-schwarz	4267	A_3A_4 ungetr. unscharf	orient. diffus. sehr intensive Äquatorinterferenz, innere Interf. $d = 15/16$ Å erkennbar
33	12,75	2	braunviolett	schwach: blauschwarz	4260	A_0 (unscharf), A_3A_4 schwach getrennt	innerer Reflex $d = 9$ Å, von A_0 gut abgesetzt (beide Reflexe gleich intensiv)
34	6,49	3	hellblau	sehr gut: fast farblos-dunkelblau	4264	norm. RD v. Cell II	innerer Reflex nicht mehr erkennbar
35	2,75	4	hellblau	gut: farblos-blau	4261	norm. RD v. Cell II	nicht erkennbar
36	1,77	5	hellblau	schwach: farblos-hellblau	4263	norm. RD v. Cell II	nicht erkennbar

(Polarisators) sprechen kann*). Da aber oberhalb eines bestimmten Jodgehaltes der Faser (beim Aufjodieren oberhalb 11,5% J; Tab. 1) beim Auswaschen je nach dem primären Jodgehalt und den Auswaschbedingungen bei 5% und tiefer (Tab. 6) eine regelrechte Änderung des Kristallgitters der Zellulose durch aufgenommenes Jod erwiesen ist (Netzebenenaufweitung bis auf 21 Å senkrecht zur

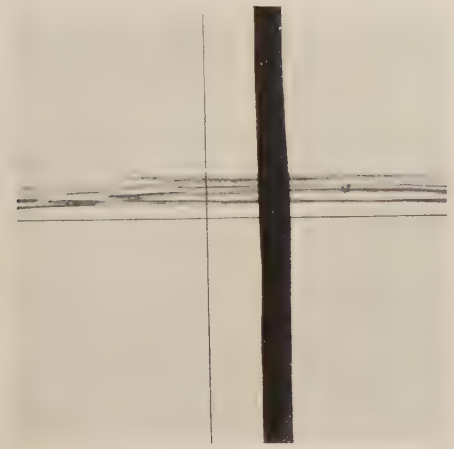


Abb. 17. Jodierte Colvadurfaser mit 2,75% J, erhalten aus Jod-Colvadur mit 47,5% J, nach viermaliger Behandlung mit Wasser (vgl. Vers.-Nr. 35, Tab. 5), im polarisierten Licht parallel und senkrecht zur Schwingungsachse des Polarisators
↕ Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes parallel zur dunklen Faser.

Faserrichtung) mit einer vorerst unbekannten Lage der Indexellipse, lassen sich über die polarisationsoptischen Verhältnisse noch keine schlüssigen Aussagen machen, namentlich auch nicht für die anteiligen Beträge von Eigen- und Stäbchendichroismus. Für die vorliegende Untersuchung ist zunächst wesentlich, daß das aufgenommene Jod in jedem Fall gerichtet eingelagert ist.

Die Farbtöne der nicht mit Wasser behandelten Fasern sind in Abhängigkeit vom Jodgehalt bei gekreuzter Stellung von Faserachse und Polarisationsebene gelb (0,5% Jod) bis dunkelbraun (42,1% J), bei Parallelstellung tiefgelb bis schwarz (Präparate in Kanadabalsam beobachtet). Die Farbtöne nach Behandlung mit Wasser sind in Abhängigkeit vom Jodgehalt und der Anzahl der Waschungen verschieden: bei gekreuzter Stellung fast farblos (z. B. fünfte Wasserbehandlung, 10,44% J) bis dunkelbraun-rot (erste Wasserbehandlung, 81,9% J), bei Parallelstellung leuchtend blau bis schwarz (Präparate unter Wasser beobachtet). Bei den primär hochjodierten Fasern sowie den nur ein- bis zweimal mit Wasser behandelten ist der Dichroismus nur schwach ausgeprägt, oftmals überhaupt nicht feststellbar, was sich durch die starke Absorption dieser Präparate erklären läßt. Nach den vorstehenden Ausführungen (S. 144) sind diese Farberscheinungen verständlich, wenn man annimmt, daß der gelbe Farbton sich auf den koordinativen Jodkomplex, der blaue Farbton auf die polymere Jodform ohne koordinativ gebundenes JK bezieht und daß die Mischtöne beim Auswaschen Mischungen der beiden Formen entsprechen.

Tab. 10 gibt den Vergleich von Dichroismus und Röntgeninterferenzbild in Abhängigkeit vom Jodgehalt und der Anzahl der Wasserbehandlungen, woraus hervorgeht, daß der Dichroismus erst dann farblos (gekreuzte Stellung) -blau (parallele Stellung) mit sehr scharfem Umschlag auftritt, wenn das Interferenzbild der Zellulose gut entwickelt ist (vgl. Tab. 10), die Einlagerung der Jodketten sich also im wesentlichen auf die nicht gittergeordneten Bereiche beschränkt (Abb. 12b).

Die beim Auf- und Abbau in den ungeordneten Faserabschnitten sich ausbildenden beiden Jodierungszustände sind also verschieden:

1. Bei der Aufjodierung bis etwa 12% Jod liegt Jod ohne erkennbare Änderung der kristallinen Faserbereiche als mit JK komplex gebunden, aber bereits gerichtet, zwischen den Zelluloseketten in den Bereichen ohne Nahordnung der Kettenabschnitte vor (gelbrötlich gelber Dichroismus).

2. Nach der Behandlung mit Wasser liegt Jod bis etwa 6–10% (je nach Höhe des Ausgangsjodgehaltes) ebenfalls ohne erkennbare Änderung der kristallinen Faserbereiche in nicht koordinativ gebundener blauer Form und ebenfalls gerichtet wie die Vorform in den gitterungeordneten Kettenbereichen vor (farblos-blauer Dichroismus).

Zwischen den beiden Jodierungszuständen liegt die Einlagerung des Jods im Gitter, die weder mit dem ersten Zustand vor der Behandlung der Faser mit Wasser noch mit dem zweiten Zustand nach der Wasserbehandlung vergleichbar ist und die gleichsam als Reservoir für die Auffüllung der gitterungeordneten Faserräume beim Auswaschen dient (vgl. S. 147, „Nachrutschen" des Jods aus dem gittergeordneten Sektor in den ungeordneten).

*) Vgl. Ambronn-Frey, Polarisationsmikroskop, S. 85 (Leipzig 1926).

Durch C. D. West[15]) ist in einer grundlegenden Untersuchung bewiesen, daß die dichroitische blaue Jodfärbung bei orientierten hochpolymeren Stoffen wie PVA-Fasern auf einer in Richtung der Längsorientierung angeordneter Einlagerung des Jods in Form von dispersen polymeren Jodketten beruht, die den Charakter eines Lineargitters mit einer Periode von 3,10 Å besitzen (Abstand der gradlinig verknüpften Jodatome, Valenzwinkel = 180°). Bei West tritt in den Röntgenfaserdiagrammen der Jodierungsprodukte eine einzige strichförmig verbreiterte Schichtlinieninterferenz mit $d = 3{,}10$ Å auf, die den difform-diffusen Charakter[16]) der eingelagerten Jodketten überzeugend begründet. Auch wir haben die in Schichtlinienrichtung verbreiterte Interferenz mit $d = 3{,}10$ Å bei den von uns verwendeten PVA-Fasern eindeutig festgestellt. Bei den jodierten Zellulosefasern läßt sich die Interferenz indessen nicht ohne weiteres nachweisen, weil sie mit dem Zellulosereflex III_1 ($d = 3{,}13$ Å) zusammenfällt. Im Röntgendiagramm der nichtjodierten PVA-Fasern tritt an dieser Stelle keine Interferenz von PVA auf.

F. Cramer[17]) hat später dasselbe Interferenzbild bei dem blauen Jodierungsprodukt der kristallisierten α-Amylose aus Stärke wiedergefunden und nimmt an, daß die Jodketten in den vorgebildeten Gitterhohlräumen der Amylose im Sinne der Annahme von West angeordnet sind, mit der Begründung, daß bei der Jodaufnahme keinerlei Änderung des Amylosegitters zu beobachten ist. Man muß annehmen, daß die Jodierung von Zellulose und PVA-Fasern anderen Gesetzen als bei den Einschlußverbindungen folgt. Die Jodaufnahme durch Zellulose und PVA erfolgt in dem angegebenen Konzentrationsgebiet zwar auch ohne Änderung des Gitters dieser Stoffe. Die Ursache hierfür ist aber nicht die Anwesenheit großer Hohlräume in ihren Gittern, sondern die Anwesenheit der gitterungeordneten Bereiche, in die das Jod eintritt. Es ist also nicht ohne weiteres möglich, von der interessanten niedermolekularen α-Amylose mit den definierten Kristallgitterhohlräumen Schlußfolgerungen auf die Einlagerung des Jods in Faserstoffe, zu denen wir heute auch die Stärke[18]) zählen müssen, zu ziehen.

Dampfdruckmessungen. Die Auffassung, daß das von der Faser aufgenommene Jod in der „blauen" Form als polymere Ketten vorliegt, wird durch Dampfdruckmessungen bestätigt. Der Dampfdruck des Jods über den jodierten Fasern ist zwei Größenordnungen niedriger als der des kristallinen Jods.

Der Dampfdruck wurde in einer geschlossenen Glasapparatur bei 55° C gewichtsanalytisch bestimmt. Aus Tab. 11 geht hervor, daß das primär aufgenommene Jod den relativ höchsten Dampfdruck besitzt, der aber schon um eine Größenordnung niedriger liegt als der von kristallinem Jod. Nach der ersten Behandlung mit Wasser sinkt der Dampfdruck dann weiter auf die Hälfte ab und nach der zweiten Behandlung auf zwei Größenordnungen, bezogen auf den Dampfdruck des kristallinen Jods.

Tabelle 11

Dampfdruckmessungen an jodiertem Colvadur (Ausgangsjodgehalt 71,05% J) im Vergleich mit den Dampfdrucken nach der ersten und zweiten Behandlung mit Wasser

Zahl der Behandlungen mit Wasser	% J auf Faser im Gleichgewicht mit Dampf	mg J/Ltr. im Dampfraum	Jod-Dampfdruck in mm Hg bei 55° C
0	71,05	5,58	0,450
1	23,45	3,28	0,25
2	7,39	0,28	0,026
–	Jod (krist.)	–	3,60

Nach den Ausführungen auf S. 143–145 kann man annehmen, daß das Jod nach der zweiten Behandlung mit Wasser ausschließlich in den gitterungeordneten Abschnitten in der blauen Form vorliegt. Der niedrige Dampfdruck macht es verständlich, daß bei der Aufnahme im EM Jod in genügender Menge in den Präparaten verbleibt.

Geometrische Anordnung der Faserabschnitte und Reaktionsablauf. Durch die Röntgenuntersuchung ist erwiesen, daß zu Beginn der Aufjodierung (bis zu etwa 12% J) und zu Ende der stufenweisen Dejodierung (ab etwa 9% J) Jod im wesentlichen nur in den gitterungeordneten Faseranteilen vorkommt. Da beim Entjoden durch Auswaschen Jod leichter aus den gitterungeordneten Bereichen austritt als das im Gitter gebundene Jod, wird das Ergebnis der Röntgenuntersuchung nur durch die Annahme verständlich, daß Jod über die gitterungeordneten Bereiche abgegeben wird, wobei es sich

[15]) West, C. D., J. Chem. Physics. **15**, 689 (1947).

[16]) Die Theorie vgl. bei Schiebold, E., Kolloid-Z. **69**, 281 (1934); vgl. auch die Darstellung bei Hess, K. und H. Kiessig, Z. physik. Chem. **193**, 196 (1944); Kolloid-Z. **130**, 15 (1953).

[17]) Cramer, F., Chem. Ber. **84**, 855 (1951); Angew. Chem. **64**, 444 (1952).

[18]) Kreger, D. R., Biochim. Biophys. Acta **6**, 406 (1950); Hess, K. und H Mahl, Z. Wiss. Mikr. **10**, 329 (1955).

aus den gittergeordneten in die ungeordneten nachschiebt. Dieser Ablauf wird zunächst durch die geometrische Anordnung der beiden Ordnungszustände verständlich, die in dem Strukturmodell der Abb. 1 gegeben ist, das durch die elektronenmikroskopische Untersuchung der beschwerten Zellulosefasern nun auch für diese zutrifft.

Bei dem gekennzeichneten Weg beginnt die Umsetzung des Gitters aus der Richtung der Faserlängsachse, d. h. parallel zu den durchlaufenden Molekülketten, und zwar zunächst zwischen den Netzebenen (101) mit einem Abstand $d = 7{,}8$ Å, der zuerst gestört wird, was sich in der beobachteten Verunschärfung der A_0-Interferenz äußert. Erst später werden die Reflexe A_3A_4 (A_3 vor A_4) unschärfer. Die anschließend sich mit zunehmender Jodaufnahme ausbildenden verschiedenen Jodierungsstufen mit den neuen Äquatorinterferenzen I_3 (9/10 Å), I_2 (14/16 Å) und I_1 (20/21 Å) lassen erkennen, daß die Jodierung keine Schichtgitterreaktion[19]) nach Art der Xanthogenierung von Natronzellulose mit CS_2 ist, bei der sich mit steigender CS_2-Aufnahme der der Äquatorinterferenz A_1 entsprechende Netzebenenabstand von $d = 12{,}6$ Å kontinuierlich auf 19,5 Å aufweitet.

Die Übertragung des für die Jodierung gekennzeichneten Reaktionsablaufes auf andere Umsetzungen der Zellulose im Faserverband erscheint durch die analoge Feststellung gerechtfertigt, daß sich in allen untersuchten Fällen der Faserumsatz bis zu hohen Beträgen ohne erkennbare Änderung der Zelluloseinterferenzen vollzieht. Bei Veresterungs- und Verätherungsreaktionen erreicht der Betrag 50% vom Gewicht der Zellulose[20]). Bei Gültigkeit des in Frage stehenden Fasermodells liegt daher die Annahme nahe, daß auch hier im unmittelbaren Anschluß an die Umsetzung der gitterungeordneten Abschnitte die Reaktion auf die gittergeordneten übergreift. Man kann dementsprechend der Jodierung neben der Xanthogenierung auch die Azetylierung als einen weiteren Reaktionstypus gegenüberstellen.

Bei der Azetylierung von z. B. merzerisierter Ramie mit Essigsäureanhydrid/Natriumazetat (100° C) ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Reagens aus dem ungeordneten Bereich in das Gitter so klein, daß trotz der verschiedenen Veresterungskonstanten für die drei OH-Gruppen in den Glukosegliedern der Ketten im zeitlichen Ablauf der typisch heterogen verlaufenden Umsetzung in jedem Zeitabschnitt nur das Substitutions-Endprodukt (Triazetat) entsteht und sich im Röntgendiagramm neben Zellulose ausschließlich ausweist. Die geringe Diffusionsgeschwindigkeit wird durch die relativ kleinen Hauptnetzebenenabstände zwischen den Molekülketten [(101) $A_0d = 7{,}25$ Å, (101) $A_3d = 4{,}43$ Å, (200) $A_4d = 4{,}05$ Å] verständlich, längs denen sich die Reaktion fortbewegt.

Die demgegenüber quasi homogen verlaufende Xanthogenierung der Natronzellulose läßt die kontinuierliche Verschiebung der Äquator-Inneninterferenz A_1 der Na-Cell I aus Baumwollinters nach einem Umsatz von $\gamma = 27$ erkennen. Die auffallend leichte Diffusion von CS_2 bzw. des daraus mit NaOH hervorgehenden Dithiocarbonations $S=C\langle^{S^-}_{OH}$ beim Übergang aus dem ungeordneten Bereich in das Gitter der Na-Cell I wird bei dem verhältnismäßig großen Schichtenabstand von 12,6 Å und dem Eindringen längs dieser Schichten verständlich.

Die beobachteten diskontinuierlich auftretenden Zwischenstufen bei der Jodierung mit den Äquatorinterferenzen I_3 $d = 9/10$ Å und I_2 $d = 15/16$ Å und dem Endprodukt mit I_1 $d = 20/23$ Å weisen der Jodierung in ihrem Typus eine Zwischenstellung zum heterogenen Typ der Azetylierung und der quasi homogenen Xanthogenierung zu.

Raumkonstanz der kristallinen Bereiche bei chemischen Umsetzungen. Bei der Jodierung von Zellulose wird bei dem Eindringen des Reagens ins Gitter eine Verunschärfung zunächst der Äquatorinterferenz A_0 der Zellulose II und erst anschließend von A_3A_4 bis zum Verschwimmen der Doppelinterferenz zu einem diffusen Reflex beobachtet. Wir nehmen an, daß es sich bei dieser Art der Verunschärfung der Interferenzen weniger um eine fortschreitende Verkleinerung der Kristallite als vielmehr um eine zunehmende Störung des Gesamtgitters handelt, d. h. um eine nacheinander erfolgende Verwackelung der verschiedenen Netzebenenscharen. Da diese Verwackelung der Netzebenen bis zum fast vollständigen Verschwinden der Reflexe vor dem Auftreten der neuen Interferenzen führt, wird die beachtliche Frage nahegelegt, in welchem Verhältnis die so erzeugte Gitterunordnung zu dem vorgegebenen Zustand in den gitterungeordneten Faserbereichen steht. Die Frage hat Bedeutung für die Rekristallisation bei der Entjodung durch Auswaschen, wie überhaupt bei jeder Rekristallisation von Zellulose nach Störung des Gitterverbandes während chemischer Reaktionen, da verständlicherweise dann die Möglichkeit gegeben ist, daß sich dabei die Abgrenzung von gittergeordnetem und gitterungeordnetem Faserabschnitt gegenüber der ursprünglich gegebenen Abgrenzung verschiebt; nach dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial bei den

[19]) Hess, K., H. Kiessig und W. Koblitz, Z. Elektrochem. **55**, 697 (1951).

[20]) Hess, K. und C. Trogus, Z. physik. Chem. (B) **15**, 157 (1931).

untersuchten synthetischen Fasern und auch bei Zellulose scheint sich bei allen Vorgängen der Formung und der Rekristallisation immer für dasselbe Material etwa dieselbe Längsperiode einzustellen, und man kann wohl annehmen, daß dabei auch das Raumverhältnis für die beiden Abschnittstypen konstant bleibt. Immerhin bedarf diese Frage weiterer Aufmerksamkeit.

Begriff der inter- und intramizellaren Reaktion. Diese ursprünglich von J. R. Katz[21]) für die Quellung namentlich von Zellulose gegebene und später allgemein für chemische Reaktionen[22]) an quellbaren Stoffen üblich gewordene Unterscheidung wird auf Grund von Feststellungen im Röntgendiagramm getroffen, indem Quellung bzw. chemischer Umsatz ohne Diagrammänderungen als Wirkung auf die zwischenmizellaren Räume aufgefaßt wird (intermizellare Reaktion), mit Änderung im Diagramm als Wirkung auf das Innere der kristallinen Mizelle (intramizellare Reaktion). Bei Gültigkeit des Strukturmodells der Abb. 1 auch für Zellulose trifft die klassische Auffassung über den Aufbau quellbarer Stoffe aus individuellen kristallinen Mizellen (Nägeli[3])) einschließlich der späteren Modifizierungen („Fransenmizelle" usw.) und damit der Begriff von inter- und intramizellarer Reaktion nicht mehr zu, da bei der neuen Auffassung gittergeordnete und gitterungeordnete Bereiche integrierende Bestandteile eines und desselben Strukturelementes der Fasern sind.

Diese Strukturelemente sind die Grundfibrillen (Elementarfibrillen), die nicht nur bei natürlichen, sondern auch bei gefällten Zellulosefasern im Elektronenmikroskop erwiesen sind (vgl. die folgende Mitteilung) und die eine Dickenverteilung zwischen etwa 100 und 300 Å[23]) bei unbegrenzter Länge haben. Will man den Mizellbegriff beibehalten, dann kann er sich bei Gültigkeit des Modells der Abb. 1 auch für Zellulosefasern nur noch auf die Grundfibrillen beziehen (Grundfibrille = Mizelle). Die intermizellaren Räume beschränken sich dann auf die zwischenfibrillären Räume, wobei zwischen Quellung bzw. Umsetzung in diesen Räumen bzw. ihren Grenzflächen und der Umsetzung der gitterungeordneten Fibrillenabschnitte röntgenographisch nicht unterschieden werden kann.

[21]) Katz, J. R., Erg. exakt. Naturwiss. **3**, 365 (1923); Trans. Farad. Soc. **29**, 279 (1933).

[22]) Mark, H., Z. Physik **54**, 505 (1929); Hess, K. und C. Trogus, Z. phys. Chem. (B) **15**, 157 (1931).

[23]) Vgl. Hess, K., Kunsts. Zellw. **28** (1950).

Rückblick und Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung über die Anfärbung von Zellulosefasern durch Jod ist im Hinblick auf seine Eignung als Kontrastmittel bei der elektronenmikroskopischen Prüfung auf große Perioden durchgeführt worden. Dabei sind nicht nur die Grundlagen für eine der ältesten Reaktionen gegeben, die an Zellulose beobachtet wurde, sondern auch bisher unbekannte Zusammenhänge erschlossen, die für Reaktionen an Zellulose und damit an Fasern mit ähnlicher Ultratextur (Kollagen und andere Proteine) eine allgemeine Bedeutung haben dürften.

Die Auffindung der Farbreaktion von Zellulose in Zellwandpräparaten mit Jod in wäßriger JK-Lösung durch M. J. Schleiden[24]) geht auf dasselbe Jahr zurück wie die Entdeckung der Zellulose selbst durch A. Payen[25]) als die gerüstbildende Komponente der Zellwand. Die dabei zum Aufschluß der Zellulose mitverwendete konzentrierte Schwefelsäure wurde später von Fr. Schulze[26]) durch Chlorzink ersetzt. Die zunächst von botanischer Seite für Identifizierungszwecke herangezogene Färbung, deren dichroitischer Charakter von H. Ambronn[27]) erkannt wurde, diente später auch zur Charakterisierung der Reaktionsfähigkeit von Zellulosepräparaten, wobei die aufschließenden Zusätze entfielen und die erzielte Höhe der Jodaufnahme als Ausdruck für die Reaktionsfähigkeit gemessen wurde[28]). Der besonderen Note, die K. Schwertassek[29]) der Jodaufnahme durch Annahme einer Beschränkung auf die „amorphen" Faseranteile gegeben hat, ist bei der systematischen Darstellung gedacht worden. Der Vergleich der dichroitischen Eigenschaften der Jodfärbung von Zellulosefasern mit dem Dichroismus von Jodkriställchen (Ambronn) hat zunächst zu der Auffassung geführt, daß das Wesen der Reaktion zwischen Zellulose und Jod in einer gerichteten Einlagerung von Jodkriställchen in die Leerräume der Faser besteht[30]). Später ist diese Annahme von A. Frey-

[24]) Schleiden, M. J., Pogg. Ann. **43**, 391 (1838).

[25]) Payen, A., C. rendus **7**, 1052 (1838).

[26]) Schulze, Fr., vgl. Radlkofer, L., A **94**, 332 (1855).

[27]) Ambronn, Herm., Ann. Phys. Chem. **34**, 340 (1888).

[28]) Hübner, J., J. Soc. Chem. Ind. **27**, 105 (1908); Schwalbe, C. G., Chem. Ber. **40**, 4523 (1907) u. a.

[29]) Schwertassek, K., Mell. Text. Ber. **1931**, 457.

[30]) Ambronn, Herm., Ber. Dtsch. Bot. Ges. **6**, 228 (1888); vgl. auch Ambronn, Herm. und A. Frey, Das Polarisationsmikroskop, S. 178 (Leipzig 1926).

Wyssling[31]) dahingehend präzisiert worden, daß das Jod mit dem starken Eigendichroismus des kristallinen Jods in dünner Schicht auf der Mizelloberfläche gerichtet adsorbiert sei: „Zur Ausbildung eines dreidimensionalen Gitters kommt es dabei wahrscheinlich nicht, denn sonst müßte das eingelagerte Jod Röntgeninterferenzen liefern." Nach der Strukturuntersuchung von West handelt es sich bei der Anfärbung von Zellulose und PVA um die gerichtete Einlagerung von difformdispers verteilten polymeren Jodketten, die sich nach der vorliegenden Versuchsführung auf die gitterungeordnete Phase der Fasern beschränkt. Der starke Farbunterschied des Dichroismus vor (gelb-dunkelrotbraun) und nach (farblos-tiefblau) dem Behandeln der primär mit J_3K angefärbten Fasern mit Wasser legt die Annahme nahe, daß der Bildung und der Anordnung der „blauen"[32]) Jodketten eine ebenfalls gerichtet-eingelagerte Vorverbindung mit vermutlich komplex gebundenem JK und Absorption nach dem blauen Ende des Lichtspektrums hin vorangeht, das beim Behandeln mit Wasser abgeführt wird, wobei dann erst die blauen Jodketten hervorgehen.

Aus der Strukturbestimmung der mit verschiedenen Jodgehalten beladenen Fasern geht überzeugend hervor, daß sich die Jodaufnahme nicht auf die gitterungeordneten Faserteile beschränkt, sondern daß ohne erkennbare Unstetigkeit in den Sorptionskurven bei Jodgehalten über $\sim 12\%$ sich auch das Gitter der Zellulose zunächst unter starker Störung verändert, um bei höheren Jodgehalten zugunsten neuer Interferenzen zu verschwinden. Beim Auswaschen des Jods mit Wasser wird das Zellulosegitter regeneriert, wobei das Jod über die gitterungeordneten Faserabschnitte austritt. Dieser Vorgang läßt sich durch die Auswaschbedingungen so steuern, daß bei völliger Neubildung des Zellulosegitters die gitterungeordneten Räume noch mit dem Jod der blauen Form erfüllt sind, wobei der Jodgehalt etwa 6–9% und weniger beträgt. Derartig jodierte Fasern sind für die elektronenmikroskopische Untersuchung geeignet.

Da ein Übergang sich bei der Jodierung von den amorphen Abschnitten zu den kristallinen in der Sorptionskurve nicht abhebt, erscheint es schwierig, die Jodreaktion für eine quantitative Bestimmung der amorphen Anteile in verschiedenen Fasern heranzuziehen, da ja doch mit einer in der Konzentration festliegenden Jodlösung gearbeitet werden müßte. Eine weitere Schwierigkeit ist die Bezugsgröße für Material mit 100% gitterungeordneter Zellulose.

Die Reaktion Zellulose/Thallium

(experimentell bearbeitet von R. Leipold)

Durchführung der Reaktion. Die von Ch. A. Harris und C. B. Purves[33]) angegebene Reaktion von Thalliumäthylat in Benzol mit Zellulose sieht eine Vorbehandlung der Faser mit wäßrigen Medien, anschließende Entwässerung mit Alkohol, Verdrängung mit Benzol und schließlich Trocknung über Paraffin und Schwefelsäure im Vakuum vor[34]).

Auch für die Einwirkung der Thalliumlösung, die wiederholt (zweimal) erfolgt, werden besondere Maßnahmen empfohlen, ohne die die Thalliumaufnahme niedrig bleibt. Wir haben die anfänglich – aus uns übrigens nicht ersichtlichen Gründen – stark schwankenden Werte für die Thalliumaufnahme erst reproduzierbar und die Reaktion für den vorliegenden Zweck überhaupt erst brauchbar gestalten können, als bei der Verdrängung des Methanols nicht Benzol, sondern Äther verwendet wurde und die ätherfeuchten Fasern ohne Trocknung[35]) mit der Thalliumäthylatlösung in Benzol zusammengebracht wurden. Wir haben dadurch den Eindruck gewonnen, daß für eine glatte Aufnahme von Thalliumäthylat durch Zellulose dem Äthyläther eine besondere Bedeutung zukommt[36]). Durch Variation von Konzentration und Einwirkungsdauer ermöglichte es sich so, die Höhe des Thalliumgehaltes reproduzierbar einzustellen und dadurch in einem genügend weiten Meßbereich ihren Einfluß auf die gitterungeordneten und gittergeordneten Faserabschnitte und damit die Grenze festzulegen, unterhalb der sich die Aufnahme auf die gitterungeordneten Abschnitte beschränkt.

Für die Reaktion wurden Schliff-Flaschen (lichtgeschützt [Purves] mit Gummistopfenverschluß[37]) verwendet, in die die ätherfeuchten Fasern (300–500 mg Zellulose) bei Feuchtigkeits- und Luftabschluß unter N_2 eingebracht und nach Zugabe der Thalliumäthylat/Benzollösung (20 bzw. 40 cm^3 n/10) durch mehrstündiges Schütteln auf der Maschine umgesetzt wurden. Nach Beendigung wurde die Lösung abgegossen und der gelblich gefärbte Faserrückstand kurz dreimal mit

---

[31]) Frey-Wyssling, A., Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen, S. 68/69 (Berlin 1935); als Autor für den Röntgenbefund wird Bion angegeben.

[32]) Cramer, F., Chem. Ber. **84**, 855 (1951).

[33]) Harris, Ch. A. und C. B. Purves, Paper Trade J. **110**, 29 (1940).

[34]) Vgl. besonders Assaf, A. G., R. H. Haas und C. B. Purves, J. Am. Camp. Soc. **66**, 59 (1944).

[35]) Auch eine zu scharfe Trocknung der Zellulose, z. B. bei 110° C, nach ihrer Vorbereitung vor Zugabe der Thalliumlösung hat sich für die glatte Aufnahme von Thalliumäthylat als ungünstig erwiesen.

[36]) Dabei kann aber auf die Verwendung von Benzol als Lösungsmittel für Thalliumäthylat durchaus nicht verzichtet werden. Mit Thalliumäthylat und Ätherlösungen läßt sich nach unseren Erfahrungen die Thallisierung nicht durchführen.

[37]) Keine Glasschliffverschlüsse, da deren Dichtung wegen der Benzollöslichkeit aller uns zugänglichen Dichtungsmittel versagte.

Äther nachgewaschen. Bei Verwendung von Benzol zum Nachwaschen erniedrigt sich der Thalliumgehalt in den Fasern schwankend um etwa 5–15%. Zum Abdunsten des anhaftenden Äthers wurden die geöffneten Flaschen mehrere Stunden bei 105° C im Trockenschrank belassen.

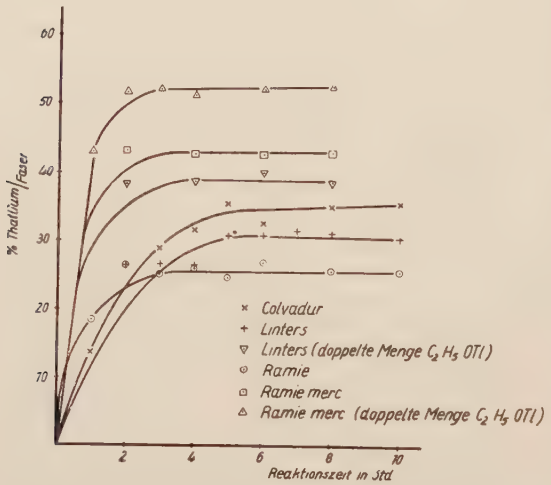


Abb. 18. Thalliumaufnahme durch Zellulose (Colvadur, Linters, Ramie) aus Thalliumäthylat/Benzol (300 mg Faser/20 cm³ und 40 cm³ n/10 Thallat) in Abhängigkeit von der Zeit

Einfluß von Zeit und Flottenverhältnis.

Aus Abb. 18 geht hervor, daß die Reaktion unter den gewählten Bedingungen (20° C, 20 cm³ n/10 Thallatlösung) nach 5 Std. beendet ist; da nach dieser Zeit noch über die Hälfte der vorgegebenen Thallatmenge in der Lösung vorhanden ist, ist der Stillstand der Reaktion nicht auf eine Erschöpfung an Reagens zurückzuführen. Die Höhe der Aufnahme hängt, wie aus Abb. 18 ersichtlich, von der Faserart ab, indem Colvadur die relativ höchste, Ramie die niedrigste Thalliumaufnahme zeigt. Alle diese Verhältnisse sind denen bei der Jodierung der Faser durchaus vergleichbar[37a]).

Aus äußeren Gründen mußte die Durchführung von Konzentrationsreihen analog wie bei der Jodierung unterbleiben.

In Abb. 18 ist der Einfluß des Flottenverhältnisses (300 mg Faser/20 cm³ und 300 mg Faser/40 cm³ n/10 Thallatlösung) gegeben, der sich wie in allen kolloiden Systemen im Sinne einer erhöhten Aufnahme des Reagens mit zunehmendem Flottenverhältnis auswirkt. Im Rahmen der vorliegenden Zielsetzung genügte diese Variation, um thallisierte Fasern mit verschiedenen, gut reproduzierbaren Thalliumgehalten für die Röntgenuntersuchung vorzubereiten.

Aus den Versuchen geht zur Genüge hervor, daß unter den neuen Versuchsbedingungen eine mehrmalige Behandlung der Fasern mit Reagenslösungen hoher Konzentration zur Vervollständigung der Thallisierung nicht notwendig ist.

[37a]) Der Vergleich gilt ebenso für die Kongorot-Einlagerung in Zellulose, K. Hess und W. Gramberg, Kolloid-Z. **97**, 87 (1941), s. bes. S. 89/90.

Auswaschversuche. Aus den in Kapitel A für die Jodierung angegebenen Gründen (vgl. S. 134) war eine Untersuchung über die Rücklösung des Thalliums aus den Fasern wichtig. Trifft die Ansicht zu, daß die Reaktion zwischen Zellulose und Thalliumäthylat im Sinne einer Substitution an den OH-Gruppen der Zellulose (Alkoholatbildung) verläuft:

$$\text{Cell-OH} + \text{TlOC}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{Cell-OTl} + \text{HOC}_2\text{H}_5,$$

dann ist zu erwarten, daß sich Thallium durch organische Solventien wie Benzol nicht aus der Faser herauslösen läßt. Tab. 12 zeigt, daß diese Erwartung im wesentlichen zutrifft.

Tabelle 12

Auswaschversuche an thallisierter Zellulose (Colvadur) vor der Methylierung

Vers.-Nr.	Auswaschmittel	Auswaschzeit	Tl-Gehalt in % vor dem Auswaschen	Tl-Gehalt in % nach dem Auswaschen	Tl-Verlust in %
49	Wasser	20 sec	17,1	3,9	77
		40 sec	17,1	2,1	88
		60 sec	17,1	0,0	100
30c	Methanol	5 min	17,1	13,0	24
28b	Benzol	5 min	12,8	9,9	23*
29b	„	5 min	14,2	10,2	28
30b	„	5 min	17,1	15,0	12

*) Diese Verluste sind möglicherweise dadurch zu erklären, daß die Thallatbildung unvollkommen ist und ein Teil des Thalliums noch als Thalliumäthylat in der Faser vorliegt, das durch Benzol extrahiert wird.

Mit Methanol werden erheblich größere Mengen des Thalliums aus der Faser gelöst (nach 5 min Schütteln Abfall des Thalliumgehaltes z. B. von 17,1% auf 13%). Durch Schütteln mit Wasser wird praktisch das gesamte aufgenommene Thallium aus den Fasern abgeführt.

Diese Empfindlichkeit des Zellulosethallates gegen Wasser gab Veranlassung, für die elektronenmikroskopische Untersuchung die thallisierten Fasern mit Jodmethyl nach Purves und Mitarb. umzusetzen, wobei unter Methylaufnahme Thalliumjodid gebildet wird, das sich voraussichtlich an den thallisierten Stellen der Faser ablagert. Thalliumjodid ist in Wasser praktisch unlöslich und wegen der Hochatomigkeit für die Kontrastwirkung bei der EM-Aufnahme besonders günstig.

Methylierung. Wir haben die Umsetzung der thallisierten Produkte mit Jodmethyl nach Purves in Benzollösung bei 80° C während 3½ Std. durchgeführt. Die Fasern färben sich dabei tief orange-gelb.

Die in Tab. 13 beispielsweise zusammengestellten Versuche lassen erkennen, daß der gefundene Methoxylgehalt etwa der Erwartung entspricht (Berechnung unter Berücksichtigung des TlJ-Gehaltes in den Fasern). Wie man sieht, liegen die für OCH_3 berechneten Werte etwa 15–20% tiefer als die gefundenen. Durch Hydrolyse der Methylierungsprodukte und papierchromatographische Bestimmung der Spaltzucker hat sich die beachtliche Feststellung ergeben, daß auch die Methylierung der

Tabelle 13

msetzung von thallisierter Zellulose (Colvadur, Ramie at., Linters nat.) bei verschieden hohem Thalliumgehalt mit Jodmethyl/Benzol (80° C)

ers.-Nr.	Faserart	Thallisierung in Std.	Tl-Gehalt in %	OCH_3 in % gefunden	OCH_3 in % berechnet
87	Colvadur	1	13,6	1,9	1,5
88	„	4	31,7	4,8	3,5
89	„	5	35,5	4,3	3,9
90	„	8	35,1	4,4	3,8
91	„	10	35,5	4,6	3,9
92	„	12	34,2	4,2	3,7
48	„	3*	33,0	4,7	3,6
93	Ramie gebeucht	4	25,9	3,2	2,8
94	„	5	24,7	3,0	2,7
58	„	6	27,0	3,7	2,9
95	„	8	25,8	3,3	2,8
96	„	10	25,6	3,1	2,8
97	„	12	25,0	3,2	2,7
98	Linters gebeucht	3	26,8	3,3	2,9
59	„	4	26,5	3,0	2,9
99	„	5	30,9	3,9	3,4
100	„	7	31,5	4,1	3,4
101	„	8	31,2	4,0	3,4
102	„	12	30,9	3,6	3,4

*) Bei 75° C thallisiert, sonst bei 20° C.

Thallate nicht zu einem konstitutionell definierten ellulosemethylat führt, in dem eine bestimmte OH-ruppe in den Glukoseresten methyliert ist, wie Purves nd Mitarb. annahmen, sondern daß für die gebildete Iethylzellulose eine statistische Verteilung der Iethylgruppen in ähnlicher Weise gilt, wie dieses unlängst von uns für das Methylierungsprodukt von Wolfrom[38]) festgestellt wurde; papierchromatographisch wurden in der früher angegebenen Weise Glukose, Monomethylglukosen, Dimethylglukosen, Trimethylglukose und sogar Tetramethylglukose nachgewiesen. Auf eine quantitative Bestimmung wurde verzichtet.

Die Ursache für die um 15–20% höher liegenden Methylgehalte, als der Berechnung entspricht, läßt sich nicht sicher angeben. Wir halten es für möglich, daß bei der Aufarbeitung der Methylierungsprodukte ein gewisser Betrag von TlJ abgeführt wird.

Dichroismus. Die Zellulosefasern zeigen nach der Thallisierung oberhalb etwa 19% Thallium einen sehr schwachen, aber deutlich feststellbaren Dichroismus (besonders gut zu beobachten an Ramie-Fasern). Nach der Umsetzung mit Jodmethyl wird der Dichroismus deutlicher (gelb [Schwingungsebene und Faserrichtung gekreuzt] – braun [Schwingungsebene und Faserrichtung parallel]). Die Erscheinung wurde bei Colvadur, Ramie und Baumwolle beobachtet.

Röntgenuntersuchung. Die an Fasern mit aufsteigendem Thalliumgehalt vor der Methylierung durchgeführte Röntgenuntersuchung zeigt, daß ähnlich wie bei der Jodierung eine Grenze für die Aufnahme an Thallium besteht, unterhalb der keine Ände-

[38]) Hess, K., K. E. Heumann und R. Leipold, Lieb. Ann. **594**, 119 (1955).

Tabelle 14

Röntgencharakterisierung von Ramie merz. mit steigendem Thalliumgehalt (vgl. Abb. 20 bis 23)

ers.-Nr.	% Tl	Film-Nr.	Röntgencharakterisierung Zelluloseinterferenzen	neue Interferenzen d in Å
66	0,6	4377	normal. RD von Cell II	
49a	6,0	4300	Cell II; alle Interf. in Richtung Reflexionskreis verbreitert (Abb. 20)	I_0 stärker als II_0
45	24,3	4370	A_0 sehr, sehr schwach, diffus, A_3A_4 ziemlich scharf	I_0 so intensiv wie A_3A_4
	29,3	4146	Cell II; A_0 s. schwach	I_0 intensiv
46	29,8	4371	Cell II (Abb. 21)	I_0 intensiv, einige Tl-Interf. orientiert
46	29,8 (120 mm)	4392	Cell II (A_3A_4 scharf getrennt, A_0 verschwommen)	I_0, (10,5 Å), deutlich und scharf
38	50,1	4286	Cell II, A_0 unscharf (Abb. 22)	I_0 intensiv und scharf, Tl-Interferenzen
39	54,9	4297	keine Interferenzen von Cell II erkennbar (Abb. 23)	12,7 Å, als Ringinterferenz sehr intensiv

Tabelle 15

Röntgencharakterisierung von Ramie nat. mit steigendem Thalliumgehalt

ers.-Nr.	% Tl	Film-Nr.	Röntgencharakterisierung Zelluloseinterferenzen	neue Interferenzen d in Å
50	18,7	4188	Cell I (vgl. Abb. 19)	I_0 stärker als II_0, Tl-Linien
127	20,9	4295	Cell I	I_0 intensiv, scharf, Schichtlinien verbreitert, Tl-Linien
128	22,2	4289	Cell I	I_0 intensiv, scharf, Schichtlinien verbreitert, Tl-Linien
51	26,3	4194	Cell I	I_0 intensiv, scharf, Schichtlinien verbreitert, Tl-Linien
53	27,0	4179	Cell I	I_0 intensiv, scharf, Schichtlinien verbreitert, Tl-Linien
52	27,1	4184	Cell I	I_0 intensiv, scharf, Schichtlinien verbreitert, Tl-Linien

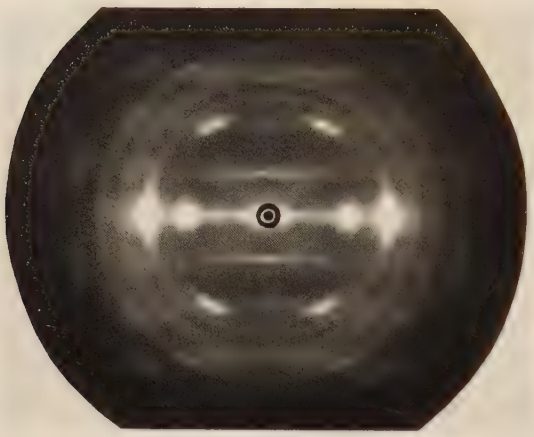


Abb. 19. Röntgenfaserdiagramm von Ramie nat. mit 18,7% Tl (Nr. 4188)

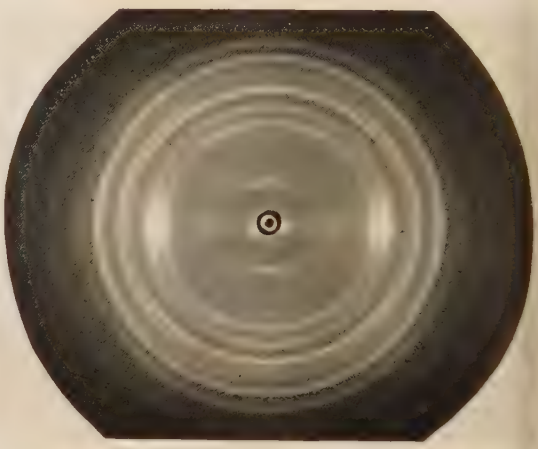


Abb. 21. Röntgenfaserdiagramm von Ramie merz. mit 29,8% Tl (Nr. 4371)

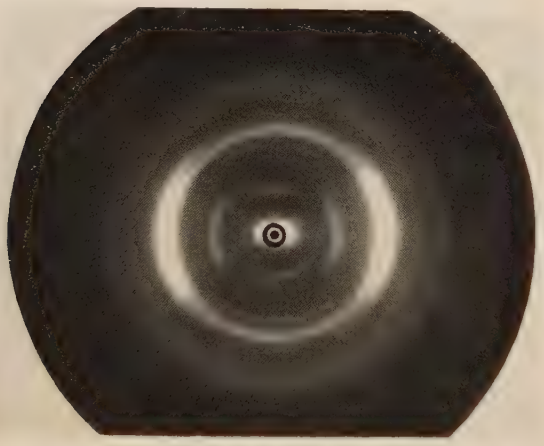


Abb. 20. Röntgenfaserdiagramm von Ramie merz. mit 6% Tl (Nr. 4300)

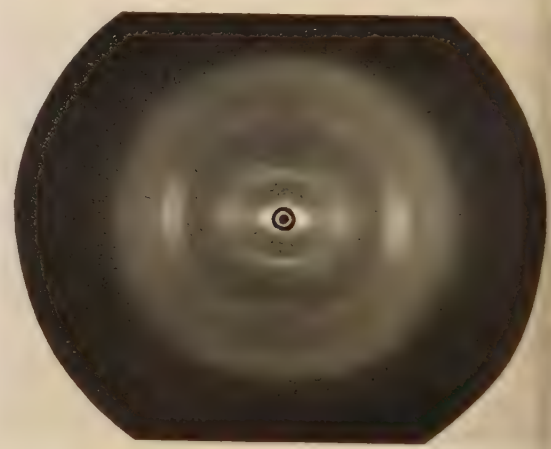


Abb. 22. Röntgenfaserdiagramm von Ramie merz. mit 50,1% Tl (Nr. 4286)

Abb. 23. Röntgenfaserdiagramm von Ramie merz. mit 55% Tl (Nr. 4297)

Tabelle 16

Röntgencharakterisierung von Colvadur mit steigendem Thalliumgehalt

Vers.-Nr.	% Tl	Film-Nr.	Röntgencharakterisierung Zelluloseinterferenzen	neue Interferenzen d in Å
31	21,6	4155	Cell II, schwach	I_0 mittel, Tl-Ringe
130	26,6	4288	A_3A_4 getrennt, A_0 nicht erkennbar	I_0 deutlich, Tl-Ringe
32	29,3	4146	Cell II, A_0 scharf	I_0 stark, Tl-Ringe
33	32,7	4148	Cell II, schwach	I_0 mittel, Tl-Ringe
34	34,8	4144	Cell-Interf. äußerst schwach	I_0 schwach, Tl-Ringe
132	36,4	4292	wie 4288, aber schwächer	
17	42,9	4137	Cell II	I_0 mittel, Tl-Ringe orientiert
35	47,2	4143	Cell II sehr schwach	I_0 mittel, Tl-Ringe

rung im Röntgendiagramm der Zellulose feststellbar ist (vgl. Tab. 14, 15 und 16). Oberhalb dieser Grenze tritt ähnlich wie bei der Jodierung, aber ausgeprägter, die auffallende Erscheinung auf, daß auf dem Meridian an der Stelle ein Reflex erscheint, an der im Faserdiagramm der Zellulose die 1. Ordnung (010) liegen würde. Dieser Reflex ist bei der Zellulose aus dem auf S. 132 angegebenen Grund „verboten".

Die Ausbildung dieser Interferenz erweckt zunächst den Eindruck, als ob sie zum Zellulosediagramm gehört (vgl. Abb. 19, Nr. 4188). Mit zunehmendem Thalliumgehalt wird sie aber immer intensiver und in Richtung der Schichtlinien stark verschmiert, so daß diese Interferenz einer neuen Netzebenenschar zuzuordnen ist, die mit dem Einbau des Thalliums in das Zellulosegitter in Zusammenhang steht. Abb. 19–23 geben in Ergänzung zu Tab. 14 Beispiele für die charakteristischen Interferenzerscheinungen für Ramie merz. mit Thalliumgehalten zwischen 6 und 55% Tl. Mit einem Thalliumgehalt von etwa 20–25% nimmt die Intensität der Zelluloseinterferenzen ab, während die in Frage stehende Interferenz intensiv bleibt. Es ist beachtlich, daß bei 55% Tl nur noch die ursprünglich meridiale Interferenz I_0, allerdings mit vergrößertem d-Abstand, etwa 12,5 statt 10,5 Å, als intensiver Ring auftritt.

Wir möchten für eine Interpretation dieser Erscheinung den Hauptwert auf die Feststellung legen, daß diese Interferenz an sich nicht zum Zellulosediagramm gehört und daß ihr Auftreten den Eintritt des Thalliums in die gittergeordnete Phase beweist. Es ist durchaus möglich, daß bei der Thallisierung die Substitution der primären Alkoholgruppen an den Pyranoseringen zu stark mit Masse beladenen Netzebenen führt, daß Anlaß für das Auftreten der sogenannten 1. Ordnung gegeben. Die starke Verbreiterung der in Frage stehenden Interferenz in Richtung der Schichtlinien deutet darauf hin, daß durch die Aufnahme des Thalliums eine starke Defibrillierung im Sinne einer difform-diffusen Verteilung eingetreten ist.

Bei Colvadur mit etwa 25% Thallium erkennt man im Faserdiagramm eine große Periode von etwa 164 Å, die vor der Thallisierung nicht vorhanden ist. Wie weit für die Ausbildung dieser Interferenz das in das Gitter eingebaute Thallium maßgebend ist, läßt sich vorerst nicht entscheiden.

Die genannten Erscheinungen treffen für alle untersuchten Faserarten (Ramie, Baumwolle [beide in natürlichem und merzerisiertem Zustand] und Colvadur) zu.

Nach der Methylierung mit Jodmethyl treten scharfe und intensive Debye-Linien von Thalliumjodid auf, die gelegentlich eine Orientierung zeigen.

Wie aus den Tab. 17, 18 und 19 hervorgeht, liegt die Grenze für den Thalliumgehalt, bei der keine Beeinflussung der Zelluloseinterferenzen festzustellen ist, etwa zwischen 8 und 9% Thallium (Thalliumgehalt vor der Methylierung bestimmt). Oberhalb dieses Gehaltes nehmen Intensität und Schärfe der Zelluloseinterferenzen bis zum völligen Verschwinden der Interferenzen (bei etwa 35–36% Thallium) allmählich ab, wobei A_0 gegenüber A_3A_4 zuerst verschwindet. Auffallenderweise erkennt man I_0 nach der Methylierung bei den niedrigen Thalliumgehalten kaum noch oder nicht mehr, bei denen diese Interferenz vor der Methylierung schon deutlich hervortritt. In erster Näherung kann man daher wohl annehmen, daß bis zu einem Thalliumgehalt von 6–8% im wesentlichen nur die gitterungeordneten Bereiche der Fasern thallisiert sind.

Tabelle 17

Röntgencharakterisierung von Ramie merz. mit steigendem Tl-Gehalt nach der Methylierung

Vers.-Nr.	% Tl	Film-Nr.	Röntgencharakterisierung Zelluloseinterferenzen	neue Interferenzen d in Å
69	0,6	4378	Cell II	
50	4,7	4331	Cell II	I_0 sehr schwach, Debye-Ringe von TlJ
49b	6,0	4299	Cell II	I_0 sehr schwach, Debye-Ringe von TlJ
51	8,3	4330	Cell II	Ring 10,2 Å, Debye-Ringe von TlJ
52	40,5	4334	keine Cell II	Ring 10,1 Å, TlJ
23a	42,6	4302	keine Cell II	Ring 9,8 Å schwach, TlJ
21	43,2	4280	keine Cell II	Ring 9,8 Å, TlJ
18	47,5	4285	keine Cell II	Ring 9,7 Å, breit; TlJ-Ringe; 4,2 Å, 3,3 Å schwach, 3,0 Å stark, 2,1 Å m.
19	48,1	4282	keine Cell II	Ring 10,6 Å, TlJ
20	52,9	4277	keine Cell II	Ring 10,0 Å, TlJ

Tabelle 18

Röntgencharakterisierung von Ramie nat. mit steigendem Thalliumgehalt nach der Methylierung

Vers.-Nr.	% Tl	Film-Nr.	Röntgencharakterisierung Röntgeninterferenzen	neue Interferenzen d in Å
170	0,4	4388	Cell I	I_0 schwach
141	20,9	4287	Cell I	I_0 mittel, TlJ-Ringe
142	22,2	4291	Cell I	I_0 schwach, TlJ-Ringe etwas orientiert
94	24,7	4245	Cell I	Ring 10 Å, TlJ-Ringe etwas orientiert
96	25,6	4247	Cell I	I_0 schwach, TlJ-Ringe etwas orientiert
93	25,9	4244	Cell I	Ring 10,3 Å schwach, TlJ-Ringe etwas orientiert

Tabelle 19

Röntgencharakterisierung von Colvadur mit steigendem Thalliumgehalt nach der Methylierung

Vers.-Nr.	% Tl	Film-Nr.	Röntgencharakterisierung Zelluloseinterferenzen	neue Interferenzen d in Å
153	4,7	4329	Cell II	TlJ-Ringe
154	9,3	4333	Cell II	I_0 schwach, TlJ-Ringe
87	13,6	4246	Cell II schwach	TlJ-Ringe
143	26,6	4298	Cell II äußerst schwach	Ring 10,5 Å, TlJ-Ringe
89	35,5	4249	keine Cell II	Ring 10,2 Å, TlJ-Ringe
91	35,5	4248	keine Cell II	Ring 10,2 Å, TlJ-Ringe
144	36,4	4296	Cell II praktisch verschwunden	Ring 9,8 Å, TlJ-Ringe

Für die elektronenmikroskopische Untersuchung wurden daher Methylierungsprodukte von thallisierten Fasern mit einem Thalliumgehalt von 6–8% herangezogen.

Vergleich von Jodierung und Thallisierung

Wenn auch die Versuche über die Thallisierung von Zellulose durchaus noch nicht mit der gleichen Gründlichkeit wie bei der Jodierung durchgeführt werden konnten, so läßt sich doch zweifelsfrei erkennen, daß die Analogie beider Reaktionen eine recht weitgehende ist.

Abgesehen davon, daß auch Thallium über die gitterungeordneten Bereiche hinaus in das Zellulosegitter einzudringen vermag, sind in beiden Fällen auch die Gitteränderungen ähnlich, indem die 1. Ordnung auf dem Meridian auftritt, bei der Thallisierung in stärkerem Ausmaße als bei der Jodierung, und die Zelluloseinterferenzen schließlich zugunsten der neuen Interferenzen völlig verschwinden. Auch die nach den EM-Beobachtungen nunmehr bei Zellulose ebenfalls zu erwartenden meridialen Röntgenreflexe für die großen Perioden sind in beiden Fällen angedeutet. Die intensiven und scharfen neuen Äquatorreflexe der jodierten Fasern konnten bei der Thallisierung nicht beobachtet werden.

Berücksichtigt man, daß Jod nach dem Behandeln der primär jodierten Fasern mit Wasser in Form von polymeren Jodketten, die difform-diffus verteilt sind, eingelagert ist, dann drängt sich die Frage auf, ob bei der Thallisierung ein vergleichbarer Verteilungszustand in Frage kommt. In diesem Falle würde es sich um Ketten von Thallium bzw. Thalliumoxyd handeln und nicht um eine Substitution im Sinne der auf S. 150 angegebenen Umsetzung. Für eine solche Verteilung könnte die starke Verbreiterung der 1. Ordnung in Richtung der Schichtlinien aufgefaßt werden. Die Periodizität der Thalliumkette würde dann zufällig der 1. Ordnung der Zellulose entsprechen. Die Klärung dieser Frage bedarf einer gründlichen Nachprüfung.

Die Versuche über die Jodierung einschließlich der Dampfdruckmessungen sind von R. Steinmann, die Röntgenuntersuchung von H. Kiessig und die polarisationsoptische Charakterisierung von Frau I. Avisiers ausgeführt worden. Frau Lehnert sei für ihre bewährte Hilfe bei den Röntgenaufnahmen, R. Leipold für die Durchführung der Versuche über die Thallisierung und Fräulein O. Schorsch/Bomlitz für ihre bei der Ergänzung der Jodierungsversuche ausgezeichnete Hilfe gedankt.

Der Geschäftsleitung der Firma Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H./Köln, insbesondere Herrn Direktor Dr. W. Fremery, danken wir für das fördernde Interesse an dieser Arbeit und Herrn Dr. Gerd Wolff/Bomlitz für das Entgegenkommen, daß die Arbeit nach meiner Berufung zur Firma Wolff & Co./Walsrode in diesem Werk beendet werden konnte.

Zusammenfassung

Die in der vorliegenden Untersuchung durchgeführte Jodierung und Thallisierung von Zellulose war durch die Beobachtung veranlaßt, daß derartige, in geeigneter Weise „angefärbte" Zellulosefasern charakteristische große Perioden in Faserrichtung im Elektronenmikroskop erkennen lassen.

Die Voraussetzung für das Auftreten dieser Perioden ist zwecks Kontrastierung die Einlagerung von Jod bzw. Thallium ausschließlich in den gitterungeordneten Bereichen der Präparate. Die Jodierung wurde mit wäßrigen Jod-Jod-Kalium-Lösungen durchgeführt, die Thallisierung nach Purves durch Einwirkung von Thalliumäthylat in Benzollösung auf die ätherfeuchten Fasern. In beiden Fällen wurde festgestellt, daß in Abhängigkeit von der Konzentration der Reagenzien diese oberhalb charakteristischer Schwellenwerte auch in das Gitter der Zellulose eindringen und zur Ausbildung neuer Röntgendiagramme führen, die der Ausdruck einer im Gitter gerichteten Einlagerung der schweren Atome sind.

Es wurden die Bedingungen ermittelt, unter denen die Einlagerung ausschließlich in den gitterungeordneten Faserabschnitten erfolgt. Auf Grund der Feststellung, daß beim Aufbau z. B. der Zellulose-Jod-Verbindungen zuerst die gitterungeordneten Faserabschnitte und anschließend die gittergeordneten umgesetzt werden, beim Abbau durch Behandeln mit Wasser das Jod aus den ungeordneten Bereichen zuerst austritt und Jod aus den Gitterbereichen in die ungeordneten nachrutscht, wird ein allgemein gültiger Mechanismus für die chemische Umsetzung in Zellulosefasern abgeleitet. Dieser Mechanismus ist dadurch charakterisiert, daß die Moleküle der Reagenzien sich in Richtung der Zelluloseketten bewegen und nicht quer dazu. Dies wird durch die elektronenmikroskopisch erschlossene Feinstruktur der Zellulose verständlich, bei der die gittergeordneten und gitterungeordneten Bereiche in periodischer Wechselfolge in Richtung der Faserlängsachse angeordnet sind.

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Zur Anwendung der Gibbsschen Adsorptionsgleichung auf Lösungen grenzflächenaktiver Elektrolyte

Von H. Lange

Mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle (Eingegangen am 24. Februar 1957)

In den letzten Jahren ist vielfach die Frage diskutiert worden, in welcher Form die Gibbssche Adsorptionsgleichung bei Lösungen von Elektrolyten, insbesondere von Paraffinkettensalzen, anzuwenden ist. Für verdünnte Lösungen undissoziierter Stoffe gilt

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln a} . \qquad [1]$$

Hierin ist Γ die Zahl der pro cm² Grenzfläche adsorbierten Mole der gelösten Substanz, a deren Aktivität und γ die Grenzflächenspannung. Ist jedoch der gelöste Stoff ein vollständig dissoziierter Stoff, so ist nach Guggenheim (1) vor RT der Faktor 2 zu setzen, so daß man erhält

$$\Gamma = \frac{1}{2\,RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln a} . \qquad [2]$$

Die Gültigkeit dieses Faktors 2 ist vielfach bestritten worden. Eine Zusammenstellung der Literatur findet sich bei Ohlenbusch (4). Unbestritten und theoretisch ohne weiteres ableitbar ist jedoch, daß der Faktor 2 fortfällt, wenn neben dem grenzflächenaktiven Elektrolyten noch ein großer Überschuß eines gewöhnlichen Salzes anwesend ist. Das gleiche gilt auch, wie Roe und Brass (6) gezeigt haben, wenn die Summe s der molaren Konzentrationen von grenzflächenaktivem und inaktivem Elektrolyten und somit die Ionenstärke konstant gehalten wird, vorausgesetzt, daß alle Ionen die gleiche Wertigkeit haben. In diesem Fall kann auch $d \ln a$ gleich $d \ln c$ gesetzt werden, wobei c die molare Konzentration des grenzflächenaktiven Stoffes ist. Man erhält also

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} . \qquad [3]$$

(für konstante Ionenstärke)

Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit einer unmittelbaren experimentellen Nachprüfung der Gültigkeit des Faktors 2 in Gl. [2]. Man mißt γ für zwei Reihen von Lösungen. Die Lösungen der einen Reihe enthalten ein Paraffinkettensalz in verschiedenen Konzentrationen c ohne weiteren Zusatz. In der anderen Reihe enthalten die Lösungen außerdem ein gewöhnliches Salz, etwa NaCl, wobei c variabel, aber s konstant ist. Diese Reihe enthält als Endglied eine NaCl-freie Lösung des Paraffinkettensalzes mit der Konzentration $c = s$. Für diese Lösung kann Γ aus dem Gefälle der γ, log c-Kurve für konstantes s im Endpunkt $c = s$ nach Gl. [3] berechnet werden. Für die gleiche Lösung kann Γ aber auch aus der γ, log c-Kurve für durchweg NaCl-freie Lösungen nach Gl. [2] berechnet werden. Durch Vergleich der aus den beiden

Meßreihen erhaltenen Werte für Γ kann dann festgestellt werden, ob der Faktor 2 richtig ist oder nicht.

Abb. 1 zeigt gemessene γ, log c-Kurven für wäßrige Lösungen von drei verschiedenen

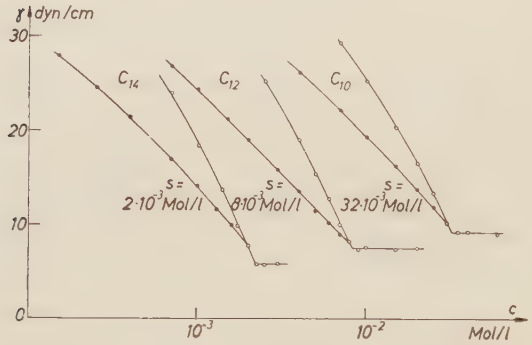


Abb. 1. Grenzflächenspannung γ wäßriger Lösungen von Na-Decyl-, Dodecyl- und Tetradecylsulfat gegen n-Heptan bei 50°C als Funktion von log c. Offene Kreise: Ohne Salzzusatz. Ausgefüllte Kreise: Mit NaCl-Zusatz, konstante Konzentrationssumme s

Na-Alkylsulfaten ohne Salzzusatz sowie für Lösungen mit zugesetztem NaCl bei konstantem s. Für jedes der Alkylsulfate treffen die Kurven bei $c = s$ zusammen. Abb. 2 zeigt das gleiche für Na-Sulfobernsteinsäure-di-n-hexylester. In der folgenden Tabelle sind die aus dem Gefälle $-d\gamma/d \log c$ der

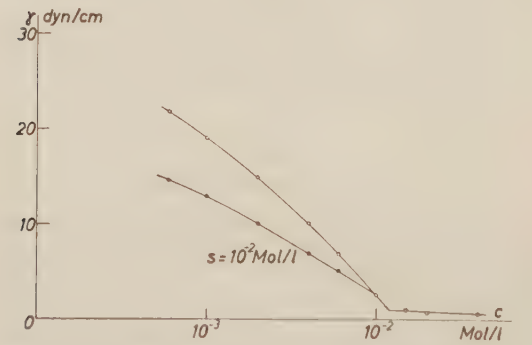


Abb. 2. Grenzflächenspannung γ wäßriger Lösungen von Na-Sulfobernsteinsäure-di-n-hexylester gegen Benzol bei 23°C als Funktion von log c. Offene Kreise: Ohne Salzzusatz. Ausgefüllte Kreise: Mit NaCl-Zusatz, konstante Konzentrationssumme s

Kurven an den Treffpunkten ermittelten Werte für Γ sowie die hieraus berechneten Werte für die pro adsorbiertes Molekül verfügbare Fläche A zusammengestellt. Bei der Auswertung nach Gl. [2] wurden die Aktivitätskoeffizienten in der gleichen Weise, wie früher (3) beschrieben, mit Hilfe der von Kielland (2) angegebenen Werte unter Berücksichtigung der Temperatur abgeschätzt.

Tabelle 1

Vergleich der aus γ, log c-Kurven für salzfreie Lösungen nach Gl. [2] erhaltenen Werte für Γ und A mit den aus den Kurven für konstante Ionenstärke nach Gl. [3] erhaltenen Werten

Lösung	$c = s$ 10^{-3} Mol/l	Γ 10^{-10} Mol/l		A Å²	
		nach [2]	nach [3]	nach [2]	nach [3]
Na-Decylsulfat	32	3,35	3,17	50	52
Na-Dodecylsulfat	8	3,38	3,17	49	52
Na-Tetradecylsulfat	2	3,34	3,25	50	51
Na-Sulfobernsteinsäure-di-hexylester	10	1,85	1,98	89	84

Die nach Gl. [2] und die nach Gl. [3] ermittelten Werte stimmen im Rahmen der Genauigkeit der Messungen und der graphischen Ermittlung des Gefälles $-d\gamma/d \log c$ befriedigend überein. Der Faktor 2 in Gl. [2] besteht also zu recht.

Zu berücksichtigen ist hierbei allerdings, daß die bei diesen Versuchen gewählten Konzentrationssummen s dicht unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration liegen, die Oberflächenkonzentrationen Γ also verhältnismäßig hoch sind. Ob bei sehr kleinen Γ der Faktor 2 ungültig wird, wie Pethica (5) annimmt, soll durch weitere Versuche geklärt werden.

Zusammenfassung

Grenzflächenspannungs-Konzentrationskurven für Paraffinkettensalze ohne weiteren Zusatz werden mit solchen Kurven verglichen, bei denen durch Zusatz von NaCl die Ionenstärke konstant gehalten wird. Durch die Ergebnisse wird die bisher umstrittene Tatsache bestätigt, daß in der Gibbsschen Adsorptionsgleichung für grenzflächenaktive Elektrolyte ohne weiteren Salzzusatz neben RT der Faktor 2 zu setzen ist.

Schrifttum

1) Guggenheim, E. A. Thermodynamics. S. 372 (Amsterdam 1950).
2) Kielland, J., J. Am. Chem. Soc. **59**, 1675 (1937).
3) Lange, H., Kolloid-Z. **121**, 66 (1951).
4) Ohlenbusch, H.-D., Z. Elektrochem. **60**, 607 (1956).
5) Pethica, B. A. Trans. Faraday Soc. **50**, 413 (1954).
6) Roe, C. P. und P. D. Brass., J. Am. Chem. Soc. **76**, 4703 (1954).

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Hackethal-Draht- und Kabelwerke A.G., Hannover

Über die Wechselwirkung zwischen Polyvinylazetat und Weichmachern

Von A. Hartmann

Mit 11 Abbildungen und 2 Tabellen (Eingegangen am 23. November 1956)

Vor einiger Zeit konnten wir über rheologische (1) und dielektrische (2) Untersuchungen an verschiedenen Polyvinylchlorid (PVC)/Weichmacher-Systemen berichten.

Nachdem früher bereits F. Würstlin (3) und K. Wolf (4) an Hand dielektrischer Messungen gezeigt hatten, daß im System PVC/Trikresylphosphat und PVC/Dioctylphthalat bei hohen Weichmacherkonzentrationen die Gegenwart freien, nicht als Solvat gebundenen Weichmachers anzunehmen ist, konnten wir darüber hinaus feststellen (2), daß bei systematischer Variation der als Weichmacher eingesetzten Ester- oder Keto-Verbindungen die kritische molare Konzentration an Weichmacher, bei der das Auftreten freier Weichmacher-Molekeln gerade erkennbar wird, sich nur in recht engen Grenzen ändert. So fanden wir bei der dielektrischen Untersuchung 12 verschiedener PVC/Weichmacher-Systeme kritische Konzentrationen von entweder 14 bis 15 oder aber 19 bis 20 Mol.% Weichmacher.

Dieses Ergebnis stimmte überein mit der zuvor von uns auf rheologischem Wege bei der Bestimmung des sogenannten Lösungspunktes (1) einiger PVC/Weichmacher-Systeme gemachten Erfahrung, nach der für jedes der untersuchten Systeme je eine bestimmte, phänomenologisch besonders gekennzeichnete Weichmacherkonzentration angegeben werden konnte, die gleichfalls bei 14 bis 15 bzw. 19 bis 20 Mol% lag. Wir folgerten daraus, daß die betreffenden Konzentrationsverhältnisse durch stöchiometrische Assoziation zwischen PVC und den untersuchten Weichmachern hervorgerufen werden und daß so das ständige Wiederkehren nur dieser beiden Konzentrationsverhältnisse zu verstehen ist.

In Abwandlung der von F. Würstlin (3) gegebenen Deutung seiner experimentellen Feststellungen sahen wir uns dabei insbesondere veranlaßt, den Gedanken einer schon bei Raumtemperatur merklich werdenden Dissoziation der Solvate aus Polymerem und Weichmacher fallen zu lassen, und zwar eben

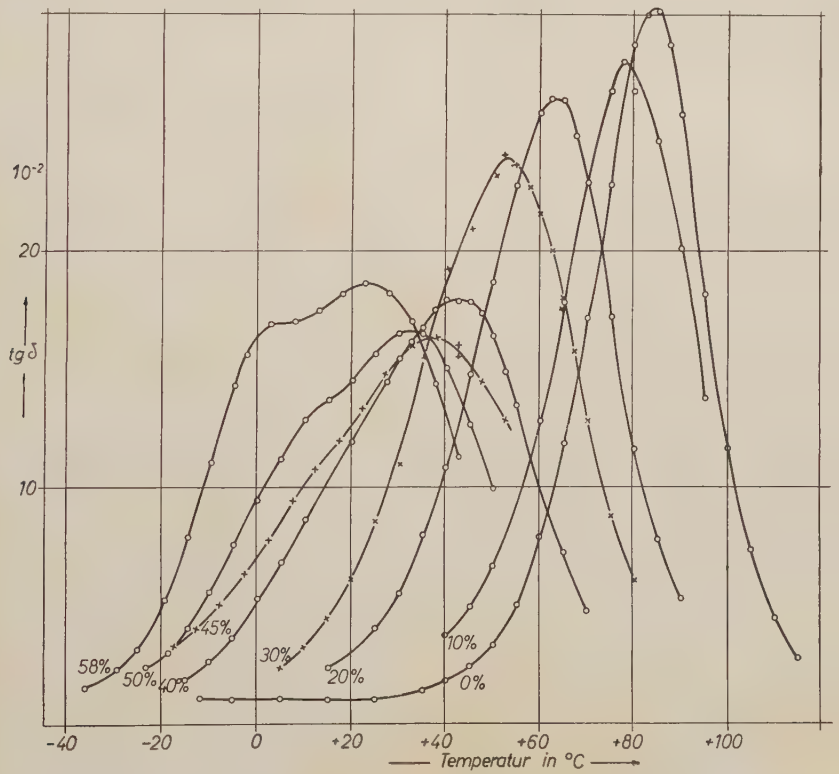


Abb. 1. $tg\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVAz/Trikresylphosphat. Parameter: Gehalt an Trikresylphosphat in Gew.-%

wegen der erwähnten Übereinstimmung der von uns angestellten rheologischen Untersuchungen, die nämlich im Temperaturgebiet um 140° C durchgeführt wurden, mit den Ergebnissen der dielektrischen Untersuchungen, die im wesentlichen unterhalb Raumtemperatur gewonnen wurden. Eine merkliche Dissoziation der Solvate jedenfalls in der Umgebung der Raumtemperatur sollte daher nicht in Betracht kommen[1]).

Wenn wir im folgenden nun über die dielektrische Bestimmung der kritischen Weichmacherkonzentration an Polyvinylacetat (PVAz)/Weichmacher-System berichten, so unterstellen wir zunächst bei der Auswertung der experimentellen Daten, daß die Solvate aus PVAz und Weichmacher im untersuchten Temperaturbereich ebenfalls noch keine merkliche Dissoziation zeigen und daß also auch hier die kritische Weichmacherkonzentration der vollständigen Solvation des Hochpolymeren durch den Weichmacher entspricht. Bei der Diskussion der Versuchsergebnisse in Abschnitt III wird auf diesen Punkt zurückzukommen sein.

[1]) Diese Voraussetzung wird u. E. auch dadurch nicht in Frage gestellt, daß wir bei Ausdehnung der rheologischen Untersuchungen auf andere PVC-Weichmacher-Systeme neuerdings in einigen Fällen Anzeichen für eine bei etwa 150° C deutlich werdende Dissoziation der Solvate gefunden zu haben meinen (5).

II.

Hinsichtlich der Durchführung der tg δ-Messungen gilt das bereits früher Gesagte (2). Die Meßfrequenz betrug stets 10^5 Hz; das Verlustfaktormaximum des reinen Polyvinylacetates (Type UW 10 der Wacker-Chemie GmbH, München) lag bei 85° C.

Die Vorbereitung der Materialproben geschah in der Weise, daß das PVAz/Weichmacher-Gemisch 24 bis 48 Std. in einem mit Schliffdeckel verschlossenen Gefäß unter gelegentlichem Durchkneten einer Temperatur von 90–100° C ausgesetzt wurde. Nach dieser Zeit hatten sich die anfangs noch sichtbaren PVAz-Perlen in dem jeweiligen Weichmacher zu einer völlig homogenen Masse gelöst[2]), wovon wir uns durch Kontrolle der Reproduzierbarkeit der tg $\delta = f(t)$-Kurven überzeugen konnten. Zur Messung wurde das Material in der Wärme zu einer Folie von 1 mm Stärke geformt.

Die Abb. 1 bis 11 enthalten die gesamten Meßergebnisse in graphischer Darstellung als tg $\delta = f(t)$. Wie die Betrachtung dieser Diagramme lehrt, tritt in allen Fällen bei genügend hohem Weichmachergehalt eine zunächst geringe linksseitige Ausbuchtung der Verlustfaktor-Kurven auf, die sich dann zu einem deutlichen, freien Weichmachermolekeln zugehörigen Maximum entwickelt. Der Habitus der Kurven entspricht damit durchaus den früher an PVC/Weichmacher-Systemen vorgefundenen Verhältnissen. Die kritische Weichmacherkonzentration läßt sich mit einiger Genauigkeit aus den entsprechenden Diagrammen ablesen. Eine Zusammenstellung darüber gibt die Tabelle 1, in der sich neben dem hier ermittelten kritischen Molverhältnis

[2]) Ein Lösungspunkt des PVAz in Verbindung mit den hier verwendeten Weichmachern konnte nicht festgestellt werden. S. hierüber Abschnitt III.

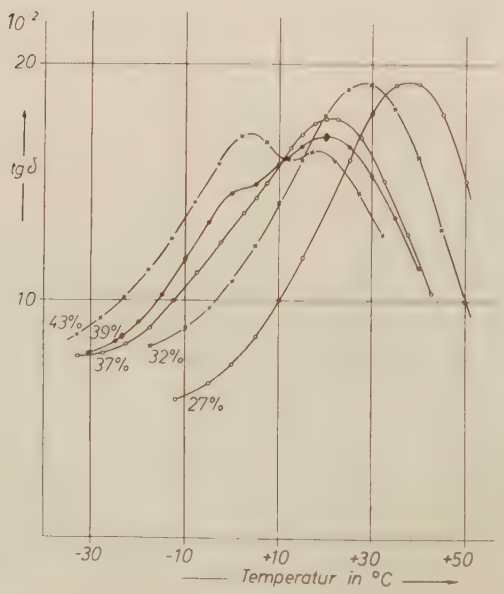


Abb. 2. tg $\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVAz/Tributylphosphat. Parameter: Gehalt an Tributylphosphat in Gew.%

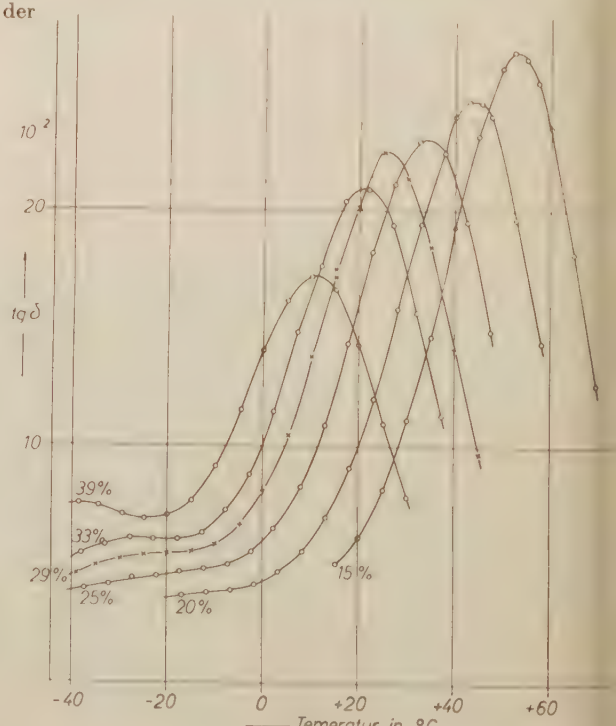
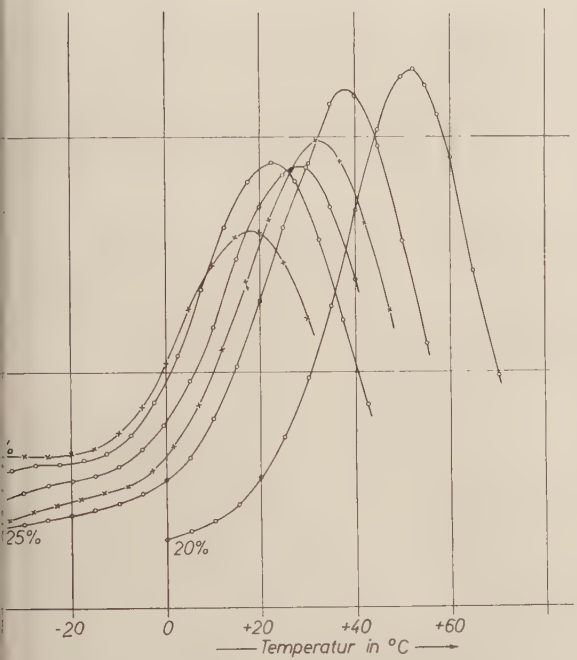


Abb. 3. tg$\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVAz/Äthylbenzoat. Parameter: Gehalt an Äthylbenzoat in Gew.%



$\operatorname{tg}\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVAz/Isobutylbenzoat. Parameter: Gehalt an Isobutylbenzoat in Gew.%

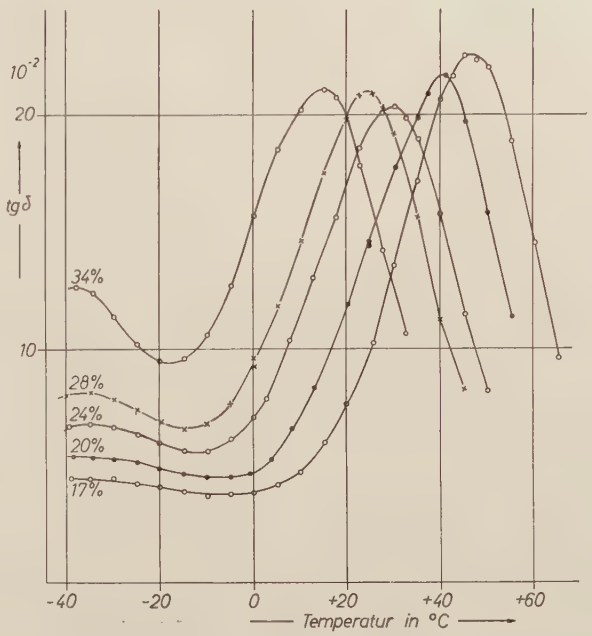


Abb. 5. $\operatorname{tg}\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVAz/Acetophenon. Parameter: Gehalt an Acetophenon in Gew.%

PVAz/Weichmacher auch das früher beobachtete (2) kritische Molverhältnis PVC/Weichmacher findet.

Ferner enthält die Tab. 1 eine zahlenmäßige Gegenüberstellung der Wirksamkeit der einzelnen Weichmacher in PVAz und in PVC. Als Maß dafür wurde nach F. Würstlin (7) die Temperaturlage des tg δ-Maximums bei einem Weichmachergehalt des Polymeren von 10 bzw. 15 Mol% angesehen und die Differenz zwischen dieser Temperatur und der des Verlustfaktormaximums beim reinen Hochpolymeren als Δt_{10} bzw. Δt_{15} in die Tabelle aufgenommen. Einige von F. Würstlin (7) für PVAz mitgeteilte Daten wurden ebenfalls aufgeführt. Die Differenz Δt_{10} liegt dabei im ganzen um 5 °C höher als unsere Werte, doch ist die Übereinstimmung durchaus als gut zu bezeichnen, wenn man bedenkt, daß Abweichungen dieser Größe schon durch die unterschiedliche Meßfrequenz bedingt sein können. Die für PVC geltenden Zahlenwerte wurden aus unseren früher veröffentlichten Meßergebnissen (2) sowie kürzlich vorgenommenen ergänzenden Messungen ermittelt und beziehen sich gleichfalls auf eine Frequenz von 10^5 Hz.

III.

Ehe wir nun auf eine Diskussion der in Tab. 1 zusammengefaßten Daten übergehen,

Tabelle 1

Weichmacher	Kritische Weichmacherkonzentration in Gew.%	in Grundmol %	Molverhältnis PVAz/Weichm.	Molverhältnis PVC/Weichm.	Weichmacherwirksamkeit Δt_{10}^{PVAz} in °C	Δt_{10}^{PVC}	$\frac{\Delta t_{10}^{PVC}}{\Delta t_{10}^{PVAz}}$	Δt_{15}^{PVAz} in °C	Δt_{15}^{PVC}	$\frac{\Delta t_{15}^{PVC}}{\Delta t_{15}^{PVAz}}$
rikresylphosphat	40–45	13,5–16,0	6	4	34,5	68	1,97	46	86	1,87
ributylphosphat	37–39	16,0–17,1	5	6[5])	45,5	90[5])	1,98	62	113[5])	1,83
thylbenzoat	25–29	16,0–18,9	5	4[2])	34,0 (36)*	58	1,71	48,5	78	1,61
sobutylbenzoat	30–32	17,1–18,5	5	4[2])	35,0	62	1,77	49	82	1,67
enzylbenzoat	ca. 40[6])	ca. 21,3	4[1,6])	4[2])	— (30)*	60	—	—	80	—
cetophenon	ca. 20	ca. 15,2	6	6[2])	31	54	1,74	44	76	1,73
enzophenon	33–36	18,9–21,0	4	6[2])	27,0 (30)*	56	2,07	37,5	73	1,94
imethylphthalat	35–38	19,3–21,3	4	6[1,2])	28,5 (29)*	53	1,86	39	70	1,79
iäthylphthalat	35–37	17,2–18,5	5	6[2])	32,0 (34)*	60	1,87	44,5	87	1,75
ipropylphthalat	35–39	15,6–18,0	5	—	34,0 (33)*	—	—	47	—	—
ibutylphthalat	33–37	13,2–15,4	6	6[2])	36,5 (39)*	71,5	1,96	48,5	92	1,89
iamylphthalat	35–39	13,1–15,2	6	—	38,0	—	—	50	—	—
yclohexanon	—	—	—	4[5])	ca. 26** (28)*	50[5])	1,92	37,5**	72[5])	1,92

* Von F. Würstlin (7) für eine Meßfrequenz von $2 \cdot 10^6$ Hz mitgeteilte Zahlenwerte.

** Auf eine Wiedergabe der $\operatorname{tg}\delta = f(t)$-Kurven sei hier verzichtet, da die kritische Konzentration in diesem Falle nicht ermittelt wurde.

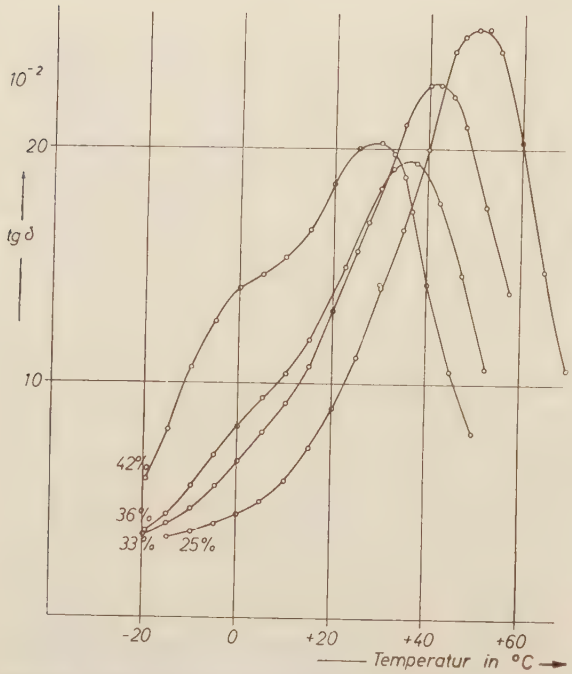


Abb. 6. $tg\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVAz/Benzophenon. Parameter: Gehalt an Benzophenon in Gew.%

möchten wir bemerken, daß bei PVAz-Weichmacher-Gemischen ein Lösungspunkt, wie er zuerst von J. F. Ehlers (8) und K. R. Goldstein an PVC/Weichmacher-Suspensionen beobachtet worden ist, jedenfalls oberhalb Raumtemperatur von uns nicht gefunden wurde[3]). Durch diesen – an sich recht interessanten – Umstand wurde eine Bestimmung der kritischen Weichmacherkonzentration auf rheologischem Wege in der Art, wie wir früher bei PVC/Weichmacher-Systemen im Zuge der Ermittlung des Lösungspunktes verfahren waren (1), beim PVAz verhindert.

Zur Frage der Dissoziation der Solvate, zu der wir bezüglich des PVC eingangs Stellung nahmen, läßt sich infolgedessen beim PVAz nichts Bestimmtes aussagen. Zwar kann man die Nebenvalenzkräfte zwischen PVAz und Weichmachern wohl als schwächer annehmen als die zwischen Weichmachern und

[3]) Z. B. zeigte eine ca. 10%ige Lösung von PVAz in Dibutylphthalat, die durch monatelanges Stehenlassen bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Umrühren erhalten wurde, bei der viskosimetrischen Untersuchung völlige Identität der Erwärmungs- und Abkühlungskurve zwischen 20 und 100°C.

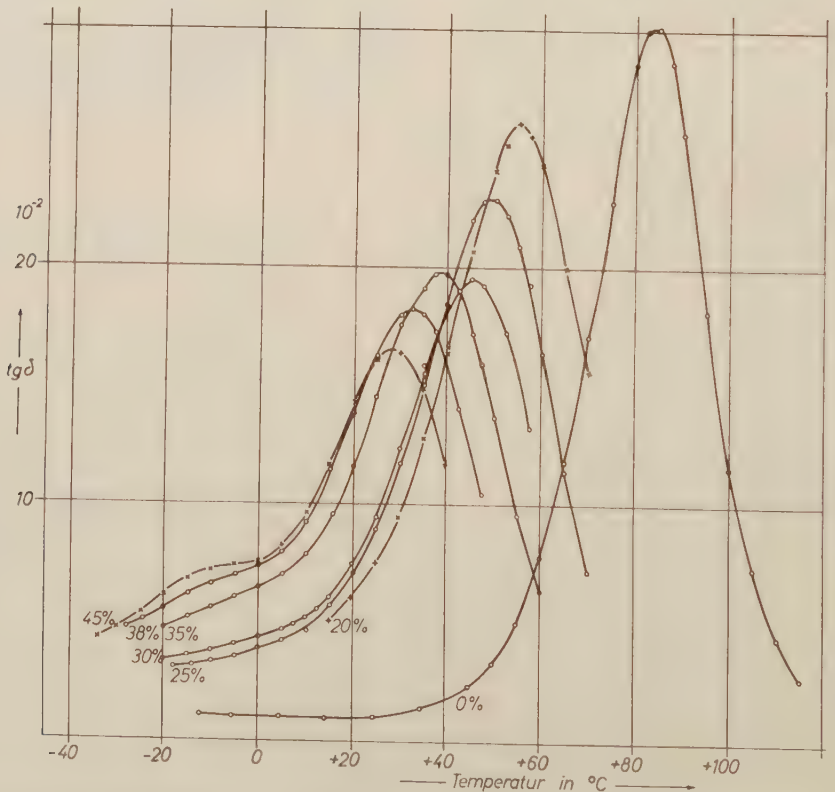


Abb. 7. $tg\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVAz/Dimethylphthalat. Parameter: Gehalt an Dimethylphthalat in Gew.%

PVC, doch möchten wir diesen Unterschied wiederum nicht als so groß ansehen, daß beim PVAz schon im Gebiet um 0° C – denn in diesem Bereich spielt sich die Bestimmung der kritischen Weichmacherkonzentration auf dielektrischem Wege ab – die angenomm-

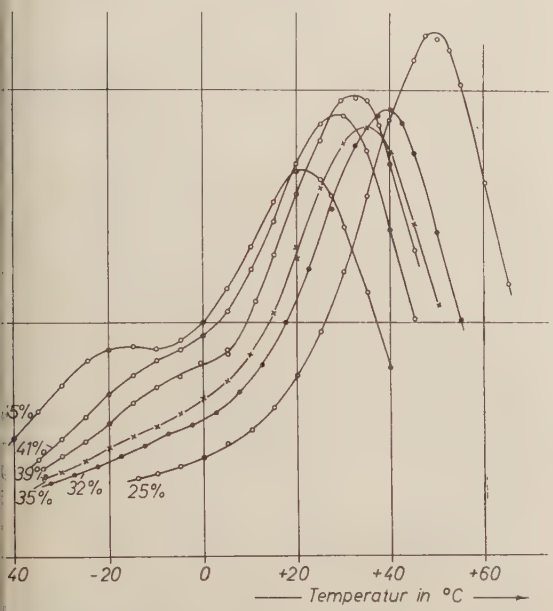


Abb. 8. $tg\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVAz/Diäthylphthalat. Parameter: Gehalt an Diäthylphthalat in Gew.%

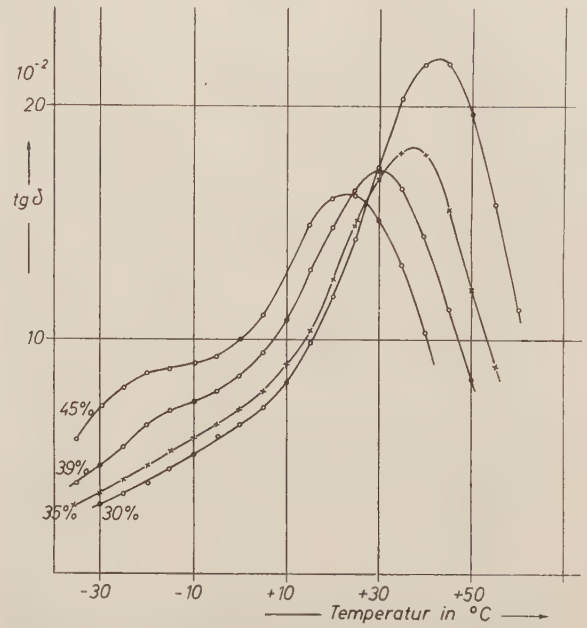


Abb. 9. $tg\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVAz/Dipropylphthalat. Parameter: Gehalt an Dipropylphthalat in Gew.%

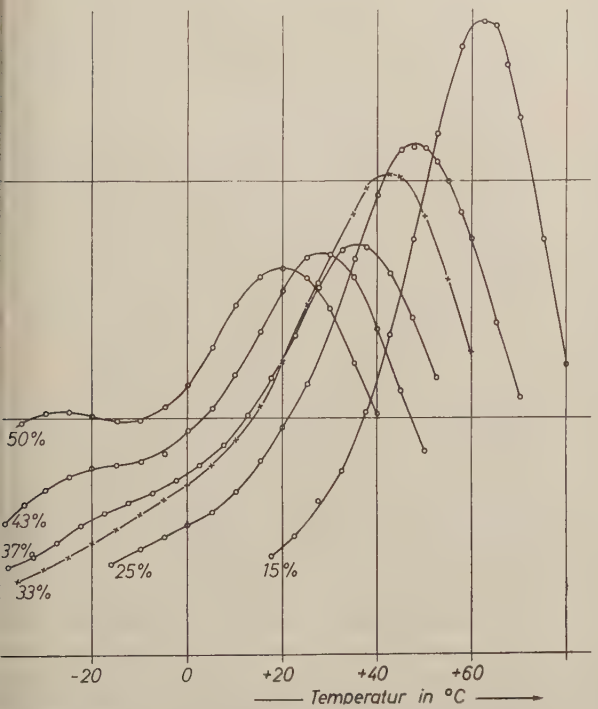


Abb. 10. $tg\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVAz/Dibutylphthalat. Parameter: Gehalt an Dibutylphthalat in Gew.%

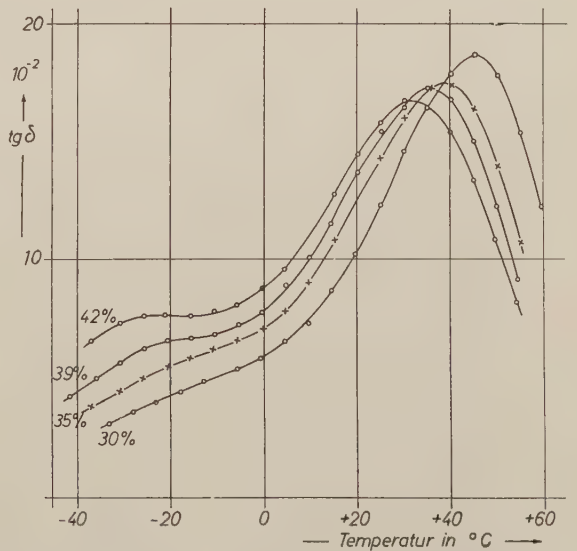


Abb. 11. $tg\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVAz/Diamylphthalat. Parameter: Gehalt an Diamylphthalat in Gew.%

menen Solvate teilweise zerfallen, während dieselben bei PVC im Temperaturgebiet um 140° C allem Anschein nach noch relativ stabil sind.

Da sich eine teilweise Dissoziation der Solvate des PVAz immerhin nicht mit Sicherheit ausschließen läßt, kann man z. B. bei Betrachtung der für die kritische Konzentration PVAz/Weichmacher ermittelten Molverhältnisse (s. Tabelle 1) der Ansicht sein, daß das neben den Zahlen 4 und 6 beim PVAz mehrfach beobachtete Molverhältnis 5 durch eine teilweise Dissoziation des betreffenden Solvates vorgetäuscht wird und in Wirklichkeit beim PVAz wie beim PVC nur die Molverhältnisse 4 und 6 vorkommen. Gegen diese Auffassung spricht dann jedoch die recht hohe Genauigkeit, mit der beim Tributylphosphat (Abb. 2) die dem Molverhältnis 5 entsprechende kritische Konzentration von 16,7 Mol% gleich 38,2 Gew.% Tributylphosphat experimentell angenähert wurde.

Doch wie dem schließlich auch sei, die in der Tab. 1 zusammengestellten Daten zeigen eindeutig, daß nicht nur beim PVC, sondern auch beim PVAz das kritische Molverhältnis zwischen 4 und 6 liegt, wobei der für PVAz geltende Wert in manchen Fällen größer, in anderen kleiner ist als der am PVC gefundene; daneben wird bei einigen Weichmachern das gleiche kritische Molverhältnis in Bezug auf PVAz und PVC festgestellt. Man hat angesichts dieses Sachverhaltes wohl anzunehmen, daß die sterischen Verhältnisse der einzelnen Weichmacher hinsichtlich einer Assoziation mit PVAz und einer solchen mit PVC zumeist unterschiedlich sind, entsprechend der verschieden großen Raumbeanspruchung und Beweglichkeit der Acetat-Gruppe einerseits und des Chloratoms andererseits, und daß daher die Zahl der das gleiche Weichmachermolekül assoziativ umgebenden Vinylacetat-Einheiten von Fall zu Fall etwas größer oder kleiner sein kann als die der Vinylchlorid-Einheiten. Nach dieser Vorstellung würden also die speziellen räumlichen Bedingungen das Molverhältnis innerhalb der durch die gegenseitigen Wechselwirkungskräfte zwischen Weichmacher und Polymeren gegebenen Grenzen 4 und 6 bestimmen[4]). Einen solchen Einfluß der sterischen Verhältnisse auf das kritische Molverhältnis haben wir im übrigen schon an anderer Stelle (2) hinsichtlich der zuvor unsuchten PVC/Weichmacher-Systeme diskutiert.

Nichtsdestoweniger verdient nun unseres Erachtens die Tatsache hervorgehoben zu werden, daß überhaupt das kritische Molverhältnis gegenüber den hier zur Rede stehenden Keto- und Ester-Weichmachern bei beiden Polymeren innerhalb der gleichen Grenzen schwankt. Diese hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen PVAz und PVC mit Weichmachern sich andeutende – wenn auch nicht ganz quantitative – Analogie der Verhältnisse erscheint auffällig, zieht man die chemische Verschiedenartigkeit der am Vinylpolymeren befindlichen Substituenten recht in Betracht. Man vermag nicht recht einzusehen, daß das Chloratom einerseits, die Acetatgruppe andererseits in ihren intermolekularen Kraftwirkungen gegenüber Keto- und Ester-Verbindungen sich so stark ähneln sollen. In Anbetracht dessen halten wir es nicht für ausgeschlossen, daß die Wechselwirkung mit den Weichmachern bei beiden Polymeren nicht in erster Linie vom Chloratom des PVC bzw. der Acetatgruppe des PVAz ausgeht, sondern ihren Sitz an einem Wasserstoffatom der Kohlenstoffkette hat, das durch den in Nachbarschaft befindlichen Substituenten jeweils aktiviert und so zu einer Wechselwirkung mit dem im Weichmacher zumeist vorhandenen Sauerstoff befähigt wird. Unter dieser Annahme könnte man u. E. die oben erörterte Beobachtung verstehen, nach der ein Ersatz des Chloratoms im PVC durch die Acetatgruppe augenscheinlich keinen ausschlaggebenden Einfluß auf das kritische Molverhältnis hat, sondern nach Maßgabe der durch die Substitution etwa veränderten sterischen Verhältnisse eine nur begrenzte Änderung des Molverhältnisses bewirken kann.

Eine interessante Parallele zu unseren bisher erörterten Ergebnissen bilden Untersuchungen von W. Scheele (9) und L. Brandes über das Fließverhalten von PVAz/Weichmacher-Systemen. Sie verwendeten Dimethyl-, Diäthyl- und Dibutylphthalat als Weichmacher und konnten zeigen, daß der Exponent n der de Waele-Ostwaldschen

[4]) Diese Zahlen beziehen sich vorläufig nur auf die bisher betrachteten Keto- und Esterweichmacher. Wir halten es einerseits für möglich, daß bei Estern mancher zweibasischer Säuren (z. B. Sebazinsäure) das Molverhältnis 6 überschritten wird, weil eben zwei zur Assoziation mit PVAz bzw. PVC befähigte funktionelle Gruppen im Molekül vorhanden sind; andererseits zeigen Untersuchungen der letzten Zeit (5), daß sich bei Weichmachern ganz andersartiger Konstitution auch andere Molverhältnisse einstellen können, z. B. scheint im System PVC/o-Dichlorbenzol das kritische Molverhältnis nur 2 zu betragen.

Formel, der bei Hochpolymeren im allgemeinen ein Maximum über der Temperatur durchläuft (10), anscheinend von einer bestimmten Weichmacherkonzentration ab ein zweites, bei tieferer Temperatur gelegenes Maximum erkennen läßt. Die Tab. 2 gibt eine Zusammenfassung ihrer Ergebnisse. Dimethylphthalat zeigte in einer Konzentration von 30 Mol% ein sehr deutliches zweites n-Maximum, während bei einem Gehalt von 10 und 20 Mol% ein solches noch nicht zu beobachten war. Bei Diäthylphthalat als Weichmacher hingegen schien schon bei der Konzentration von 20 Mol% ein – allerdings etwas undeutliches – sekundäres n-Maximum zu existieren; die zu 10 Mol% gehörige Kurve verlief jedoch auch hier ohne Andeutung eines solchen. Endlich blieb bei 10 Mol% Dibutylphthalat die Existenz eines sekundären n-Maximums fraglich.

Tabelle 2
Sekundäres n-Maximum
nach W. Scheele und L. Brandes

Weichmacher	Untersuchte Konzentration in Mol% 10	20	30
Dimethylphthalat	—	—	+
Diäthylphthalat	—	+	+
Dibutylphthalat	?	nicht untersucht	

+ sekundäres n-Maximum erkennbar
— sekundäres n-Maximum nicht erkennbar

Vergleicht man diese Resultate nun mit den entsprechenden, in Tab. 1 enthaltenen Zahlen, so scheint sich hier ein enger Zusammenhang anzudeuten: Diejenige PVAz-Weichmacher-Kombination, bei der sich ein sekundäres tg δ-Maximum ergibt, zeigt bei rheologischer Untersuchung auch ein sekundäres n-Maximum. Man darf hierin wohl einen Hinweis auf die Richtigkeit der schon früher von W. Scheele (11) ausgesprochenen Vorstellung sehen, nach der sowohl tg δ-Maximum als auch n-Maximum über der Temperatur bei Hochpolymeren als Äußerungen analogen molekular-kinetischen Geschehens anzusehen sind, wie ja ganz allgemein deformations-mechanische und dielektrische Erscheinungen unter dem gemeinsamen Gesichtspunkt der Relaxation verstanden werden können.

Bei der Betrachtung der in Tab. 1 für die Weichmacherwirksamkeit angeführten Daten bestätigt sich die bereits von F. Würstlin (7) und E. Jenckel (12) an Hand von Beispielen begründete Ansicht, daß für die Größe von Δt grundsätzlich die innere Beweglichkeit des jeweiligen Weichmachermoleküls bestimmend ist. Im vorliegenden Versuchsmaterial hat daher Cyclohexanon den kleinsten Δt-Wert; es schließen sich an Benzophenon, Dimethylphthalat und Acetophenon. Bei Verlängerung der aliphatischen Kette im Weichmachermolekül werden die Δt-Werte schrittweise größer und erreichen durch das Vorhandensein von 3 aliphatischen Ketten im Tributylphosphat schon eine beachtliche Höhe.

Dieser Gang der Δt-Werte gilt nun sowohl für PVC als auch PVAz in etwa gleichem Maße, doch zeigt der Quotient $\frac{\Delta t^{\mathrm{PVC}}}{\Delta t^{\mathrm{PVAz}}}$ (Tabelle 1) immerhin Schwankungen, die außerhalb der Fehlerbreite liegen und die wahrscheinlich in ähnlicher Weise durch Unterschiede in der Raumbeanspruchung und Beweglichkeit der am Vinylpolymeren befindlichen Substituenten verursacht werden, wie das oben bei der Diskussion der unterschiedlichen Molverhältnisse bereits in Betracht gezogen wurde.

$\frac{\Delta t^{\mathrm{PVC}}}{\Delta t^{\mathrm{PVAz}}}$ liegt für Weichmacherkonzentrationen von 10 und 15 Mol% im Durchschnitt bei 1,8–1,9, die Temperaturerniedrigung des tg δ-Maximums ist bei PVC also wesentlich größer, unter den vorliegenden Bedingungen (Frequenz!) fast doppelt so groß wie bei PVAz, was wohl auf die stärker wirksamen zwischenmolekularen Kräfte des ersteren zurückzuführen ist, deutet doch auch die höhere Einfriertemperatur des weichmacherfreien PVC auf verhältnismäßig ausgeprägte intermolekulare Zusammenhaltsmechanismen hin.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Abhandlung wird an 11 verschiedenen Polyvinylacetat/Weichmacher-Systemen auf Grund dielektrischer Messungen die kritische Weichmacherkonzentration bestimmt, bei der gerade das Auftreten eines sekundären, dem nicht als Solvat gebundenen Weichmacher zugehörigen tg δ-Maximums zu erkennen ist. Die ermittelten molaren Konzentrationen PVAz/Weichmacher variieren innerhalb derselben Grenzen, die wir schon früher für PVC/Weichmacher gefunden hatten. Diese Beobachtung gibt Anlaß zu der Frage, ob nicht die zur Assoziation führende Wechselwirkung zwischen beiden Vinylpolymeren und Keto- bzw. Esterweichmachern im wesentlichen von einem der an der Kohlenstoffkette befindlichen H-Atome ausgehend zu denken ist.

Ein Vergleich der hier vorgetragenen Meßergebnisse mit rheologischen Untersuchungen von W. Scheele und L. Brandes an PVAz/Dialkylphthalat-Systemen bestätigt die von W. Scheele vertretene Auffassung, nach der tg δ-Maximum und n-Maximum (n = Exponent der de Waele-Ostwaldschen Formel) über der Temperatur bei hochpolymeren Systemen als analoge Relaxationserscheinungen zu betrachten sind. Entsprechend wäre danach dem tgδ-Maximum über der

Frequenz ein n-Maximum über dem Geschwindigkeitsgefälle (Schubspannung) an die Seite zu stellen.

Die Weichmacherwirksamkeit bei PVAz einerseits, PVC andererseits, zeigt im großen und ganzen den gleichen Gang in Abhängigkeit von der Konstitution der als Weichmacher eingesetzten Verbindung und steht in Einklang mit den von E. Jenckel und R. Heusch, sowie von F. Würstlin geäußerten Vorstellungen über den Einfluß der inneren Beweglichkeit des Weichmachermoleküls. Die Temperaturerniedrigung des tgδ-Maximums durch die gleiche molare Weichmachermenge ist bei PVC fast doppelt so groß wie bei PVAz, was auf bei ersterem stärker ausgeprägte zwischenmolekulare Zusammenhaltmechanismen zurückgeführt wird.

Schrifttum

1) Hartmann, A., Kolloid-Z. **142**, 123 (1955).
2) Hartmann, A., Kolloid-Z. **148**, 30 (1956).
3) Würstlin, F., Kolloid-Z. **113**, 18 (1949).
4) Wolf, K., Kunststoffe **41**, 89 (1951).
5) Hartmann, A., Kolloid-Z. (in Vorbereitung).
6) Würstlin, F., Kolloid-Z. **120**, 94 (1951).
7) Würstlin, F., Kolloid-Z. **128**, 136 (1952).
8) Ehlers, J. F. und K. R. Goldstein, Kolloid-Z. **118**, 137 (1950).
9) Nach mündlicher Mitteilung noch nicht veröffentlichter Ergebnisse von W. Scheele und L. Brandes; s. a. L. Brandes, Dissertation T. H. (Hannover 1953).
10) Scheele, W., und T. Timm, Kolloid-Z. **116**, 129 (1950); Scheele, W. und T. Timm, Z. Naturforschg. **4a**, 639 (1949).
11) Scheele, W., Kautschuk u. Gummi **8**, 282 (1951).
12) Jenckel, E., und R. Heusch, Kolloid-Z. **118**, 56 (1950).

From the Chemical Laboratories, Muslim University, Aligarh (India)

Studies on the Effect of Non-Electrolytes on the Stability of Copper Ferrocyanide Sol

By Mirza Aijaz Beg)*

With 1 figure and 3 tables (Received March 1, 1957)

In view of the well known fact that the stability of a sol is very much modified by the presence of non-electrolytes, it was thought of interest to investigate the effect of mono- and polyhydric alcohols on the stability of copper ferrocyanide sol. The results are described in this paper.

It is well known that the behaviour of non-electrolytes towards the stability of sols does not follow any definite rule. Kruyt and van Duin (1) have said it may increase or decrease the coagulation value of electrolytes. In some cases sensitization may take place at a small concentration of the non-electrolyte while in others at higher concentrations the stability may increase.

The sensitization of a sol by the addition of non-electrolyte has been attributed to different factors by different workers. Thus some people believe that the non-electrolytes decrease the dielectric constant of the medium, and also the solvation of the colloidal particles, while Choudhary (2) and others believe that these bring out the changes in the interfacial tension between the dispersed particles and the surrounding medium. Weiser (3) on the basis of his experimental results concluded that the sensitizing action towards electrolyte is due at least in part to the displacement of the stabilising ion or the cutting down of adsorption of a precipitating ion. Since these two actions are antagonistic, there is every possibility of precipitation value to increase or decrease depending on the influence of the factor predominent for the case under consideration.

The present work limits to the investigation of the effect of ethyl alcohol, glycol and glycerol on copper ferrocyanide sol with respect to its stability towards electrolytes and the changes in its conductance and hydrogen ion concentration.

Experimental

Preparation of copper ferrocyanide sol: Assuming the colloidal particles to consist of $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, a sol of strength 2.315 gms. per litre was obtained by adding equal volumes of M/50 copper sulphate solution to M/75 potassium ferrocyanide with constant stirring.

A: Changes in stability towards electrolyte

5 c.c. of the pure sol was taken in each of the different well washed and well steamed pyrex test tubes, containing 1 c.c. of the non-electrolyte. Precipitation concentration of these non-electrolyte added sols were found for potassium chloride. The results are presented in table 1.

Table 1

Total volume of the mixture = 10 c.c.
Time chosen as unit is one hour

Non-electrolyte	Vol. of non-electrolyte c.c.	Coagulation value in millimoles of KCl
Water (non-electrolyte)	1	36.600
Ethyl Alcohol	1	18.315
Glycol	1	60.000
Glycerol	1	56.600

These results show that ethyl alcohol decreases the stability of the sol whilst glycol and glycerol increase it towards potassium chloride.

*) Present address: Shibli National College, Azamgarh (U. P.) India.

B: Changes in p_H *of the sol*

Addition of non-electrolytes under investigation to copper ferrocyanide sol changes the p_H of the latter, and this fact has been utilised to study the effect of alcohols on the sol. 20 c.c. of the sol was taken in each of the six different pyrex tubes containing 2 c.c. of the non-electrolyte, and then varying amounts of potassium chloride were added to them, and the volume in each case was made up to 23 c.c. by adding requisite amount of distilled water. The concentration of potassium chloride was so adjusted that in some of the tubes the sol coagulated while in others it remained uncoagulated up to twenty-four hours. The results for the three different non-electrolytes are given in table 2.

Table 2

Volume of non-electrolyte c.c.	Vol. of water c.c.	Vol. of M/2-KCl c.c.	Changes in p_H with alcohol	Changes in p_H with glycol	Changes in p_H with glycerol
0	3	0	6.6	6.6	6.6
2	1.0	0.0	6.4	6.4	6.53
2	0.9	0.1	6.2	6.3	6.4
2	0.8	0.2	6.0	6.2	6.2
2	0.6	0.4	5.9	6.0	6.2
2	0.1	0.9	5.8	6.0	6.0
2	0.0	1.0	5.08	5.08	5.9

The above table etablishes that the addition of electrolyte (KCl) in presence of each of the three non-electrolytes lowers the p_H of the sol continuously. Aijaz (4) and others have noticed that the addition of electrolytes to pure sol (without any non-electrolyte) also results in a regular decrease in p_H of the sol.

C: Changes in conductance of the sol

The changes in conductance of the sol by the addition on non-electrolytes has been studied by the conductometric titration method stated here. 30 c.c. of the sol was taken in a conductivity cell and titrated conductometrically with the non-electrolyte. Conductance correction was applied and the results are represented here graphically.

Six pyrex tubes each containing 20 c.c of the sol and 2 c.c. of the non-electrolyte were taken. Varying amount of potassium chloride was added to these tubes. The volume was made up to 23 c.c. and the conductivity of the supernatent liquid was found after twenty-four hours.

Table 3

Vol. of M/2 KCl c.c.	Conductance $\times 10^3$ for glycol mhos	Conductance $\times 10^3$ for ethyl alcohol mhos	Conductance $\times 10^3$ for glycerol mhos	Conductance $\times 10^3$ without non-electrolyte mhos
0	1.103	0.84	1.10	1.23
0.1	1.15	1.07	1.19	1.77
0.2	1.19	1.30	1.28	2.10
0.4	2.90	1.60	1.68	2.47
0.9	3.50	2.60	2.07	3.80
1.0	3.90	2.90	2.57	4.40

Discussion

Conductometric measurement of the sol in presence of ethyl alcohol, glycol and glycerol do not give any definite information about the factors influencing the stability of the sol. With addition of alcohol, the conductivity decreased (vide curve 1). Experiments have shown that the sol begins to

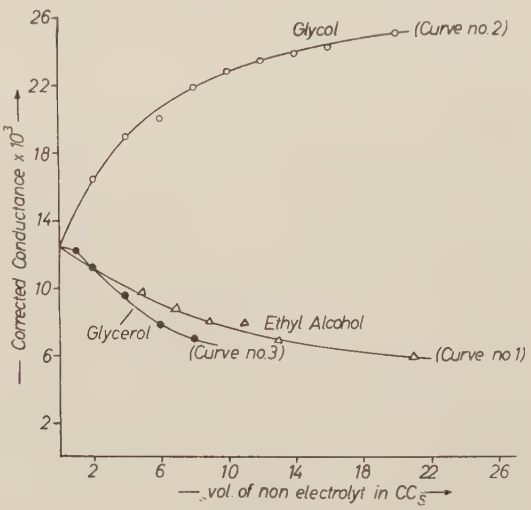


Fig. 1. Conductometric Titration

coagulate with the addition of increasing amount of ethyl alcohol. This coagulation should result in an increase in the conductance if the ions held in the electrical double layer are released during coagulation. The only reason for the fall in conductance can therefore, be the suppression of separating ions. In case of glycol the conductance increases (vide curve 2) while that for glycerol decreases (vide curve 3), though in both cases the stability of the sol increases (vide table 1). Present piece of work fails to furnish any adequate explanation for this anomalous behaviour.

However, more uniform results are obtained when a mixture of potassium chloride, non-electrolyte, and the sol is kept for 24 hours. The results are tabulated in table 3. In experiments performed in presence of a fixed amount of alcohol, the conductivity gradually increased with the addition of increasing amounts of electrolyte. It is a normal behaviour, since the electrolyte itself contributes in conductance. Comparing these results with those without alcohol, it is observed that the conductance changes for the pure sol are much more than that containing a fixed volume of alcohol. This confirms the views on the suppression of the release, of the stabilising ion by the electrolyte in the presence of ethyl alcohol. A behaviour similar to that as described for ethyl

alcohol is not observed either for glycol or glycerol. Glycol and glycerol both stabilise the sol, conductance increases for glycol but not for glycerol. On the above view point —the suppression of the released ion; the conductance should decrease in both these cases, but it is not so. This deviation is most probably due to some specific property of glycol.

Observations on the changes in p_H value of the sol give more uniform behaviour than that for conductometric changes under similar conditions. The addition of a fixed volume of ethyl alcohol containing varying amounts of potassium chloride give p_H changes which wholly support the experimental facts about unstability of the sol in presence of ethyl alcohol. Addition of ethyl alcohol decreases the p_H, this is what should happen on the release of contra-ions from the double layer, and wherein the sol becomes less stable. Addition of electrolyte should further decrease the p_H, and this is what actually happens here.

With the addition of glycol and glycerol, the stability of the sol increases. That is hydrogen ion held in the contra-ion layer moves less away and thus the fall in p_H is less. This is what should happen if a viscous substance like glycol or glycerol is added. The addition of electrolyte should however release a few contra-ions from the layer, and a decrease in p_H should result. But this decrease in p_H should be much less than the changes for the pure sol (sol without non-electrolyte). This is supported by the result presented here.

Experiments on the precipitation concentration, show that the value of precipitation concentration of KCl for copper ferrocyanide sol decreases in presence of ethyl alcohol. This may be either due to dehydration of ionic micelle or the decrease in the adsorption of the precipitation ion. Both these factors may also be operative simultaneously. Glycol and glycerol increase the stability. One of the important factors which may be dominant in this case is that the highly viscous non-electrolyte increases the viscosity of the medium. The increased viscosity of the medium may not allow even completely discharged particles to agglomerate and thereby increase the stability. Also the addition of these non-electrolytes may decrease the dielectric constant to such a great extent that the zeta-potential increases and the sol becomes more stable.

Summary

In general the addition of non-electrolyte to hydrophobic sols results into an irregular change in the stability of the latter, towards electrolyte coagulation. Precipitation concentration of potassium chloride for copper ferrocyanide sol changes in the presence of ethyl alcohol, glycol or glycerol. Ethyl alcohol sensitizes while others stabilise the sol to different extents. In presence of these alcohols, electrolytic coagulation of copper ferrocyanide sol is attended by a decrease in the conductance and hydrogen ion concentration as compared to a pure sol (sol without non-electrolyte).

Zusammenfassung

Im allgemeinen verursacht das Zufügen von Nicht-Elektrolyten zu hydrophoben Solen eine irreguläre Änderung der Stabilität der letzteren hinsichtlich der Elektrolytkoagulation. Die Fällungskonzentration von Kaliumchlorid für Kupfer-Ferrocyanid-Sol ändert sich bei Gegenwart von Äthylalkohol, Glykol oder Glycerin. Äthylalkohol sensibilisiert, während die anderen das Sol in verschiedenem Ausmaß stabilisieren. In Gegenwart dieser Alkohole ist die Elektrolytkoagulation des Kupfer-Ferrocyanid-Sols von einer Abnahme der Leitfähigkeit und der Wasserstoffionenkonzentration, verglichen mit den reinen Solen ohne Nicht-Elektrolyt begleitet.

References

1) Kruyt and van Duin, Kolloid-Z. **5**, 270 (1914).
2) Choudhry, J. Phys. Chem. **32**, 485 (1928).
3) Weiser, J. Phys. Chem. **28**, 1254 (1924).
4) Aijaz Malik, M. and Bhatacharya, J. Ind. Chem. Sec. **31**, 759 (1954).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Studies in Colloidal Silicates

Part II. Conductometric and analytical studies of the formation of silicates of barium and strontium

By Kanhaiya Lal Yadava and S. Ghosh

With 4 tables

(Received September 6, 1956)

The first paper of the series deals with the formation of iron silicates and the present one with that of barium and strontium silicates.

The experimental procedure is the same as in the previous paper. The conductometric observations are graphically represented in the given figures. Analysis of the precipitated mass produced in the interaction of sodium silicate with chlorides of barium and strontium has also been done. Definite amounts of barium and strontium chlorides were taken in a series of clean and dried pyrex conical flasks. Varying amounts of sodium silicate containing soda and silica in different propor-

tions were added to them and stoppered immediately to eliminate the effect of atmospheric carbon dioxide. Before the addition of silicate solutions requisite quantities of carbon dioxide free water were added to make the total volume same on addition to the chloride solution in the flasks. The conical flasks containing the mixtures were finally kept in a large desiccator containing caustic potash sticks to guard the mixtures from atmospheric carbon dioxide. The mixtures were allowed to stay overnight. Analysis of the metals viz., barium (1) or strontium (2) and silica (3) were done in the supernatant liquid and from it the composition of precipitates were calculated. The results are given in the following tables.

Table 1

5.0 c.c. of M/2 barium chloride were used each time. Strength of sodium silicate ($Na_2O \cdot SiO_2$) solution = 0.64M

Sodium silicate solution in c.c.	Silica barium ratio in the precipitate in total volume of		
	30 c.c.	40 c.c.	50 c.c.
5.0	1.666	1.917	2.125
10.0	1.134	1.142	1.161
15.0	1.080	1.090	1.100
20.0	1.054	1.061	1.068
25.0	1.034	1.038	1.040

Table 2

5.0 c.c. of M/2 barium chloride were used each time. Strength of sodium silicate ($Na_2O \cdot 3.2\ SiO_2$) = .022 M

Sodium silicate solution in c.c	Silica barium ratio in the total volume of 60 c.c.
5.0	5.000
10.0	3.558
15.0	3.412
20.0	3.328
25.0	3.240

Table 3

5.0 c.c. of M/4 strontium chloride were used each time. Strength of sodium silicate ($Na_2O \cdot SiO_2$) solution = 0.32 M

Sodium silicate solution in cc.	Silica strontium ratio in the precipitate in total volume		
	30 c.c.	40 c.c.	50 c.c.
5.0	2.250	2.620	2.882
10.0	1.172	1.190	1.210
15.0	1.108	1.108	1.130
20.0	1.073	1.078	1.086
25.0	1.043	1.048	1.055

Table 4

5.0 c.c. of M/4 strontium chloride were used each time. Strength of sodium silicate ($Na_2O \cdot 3.20\ SiO_2$) solutions = 0.011 M

Sodium silicate solution in c.c.	Silica strontium ratio in the precipitate in total volume of 60 c.c.
5.0	5.206
10.0	3.820
15.0	3.500
20.0	3.372
25.0	3.280

Discussion

When sodium silicate is added to the chloride of barium or strontium, the following reaction may be supposed to take place

$$RCl_2 + Na_2O(SiO_2)_x = RO(SiO_2)_x + 2\ NaCl$$

where R represents Ba or Sr. The alkali earth silicate formed soon hydrolysis in dilute solutions as follows:

$$RO(SiO_2)_x + H_2O = R(OH)_2 + SiO_2.$$

The barium or strontium hydroxides remain in solutions and if exposed to carbon dioxide will form insoluble carbonates. The ultimate result is separation of silica and increase of sodium and hydroxyl ions in the chloride solution by the addition of sodium silicate. Hence the conductivity will increase in a straight line with the progressive addition of silicate. When the addition of sodium silicate is fairly large, some of the barium and strontium silicates produced may remain unhydrolysed and hence the slope of curve will slightly decrease at this stage. Conductivity experiments were performed with dilute solutions of halides of barium or strontium and sodium silicates for avoiding complications on account of excessive precipitation in strong solutions. So in these sets of experiments hydrolysis of the formed silicate was the main phenomenon and consequently a straight line representing the variation in conductance was obtained. This view is also substantiated by the analytical data (tables 1, 2, 3 and 4). From these it can be seen that in earlier stages, where smaller quantities of sodium silicates have been added to a fixed quantity of halides, the ratio of silica and alkaline earth metal is large showing pronounced nature of the hydrolysis of the silicates with dilution. Later on, when the addition of sodium silicate is increased the silica and alkaline earth metals ratio tends to theoretical values.

Ghosh and Dhar (4) found that the coagulation of silicic acid sol is highly sensitized in presence of alkali. Undoubtedly, the sodium silicates which have been used contain the polymerised silicate ions and even some may be present in colloidal state as well, which becomes more pronounced in dilute solutions of sodium silicate, so that the chlorides of barium or strontium will precipitate large portion of silica in the colloidal state from the dilute solutions. The effect will be much more pronounced with a sodium silicate having higher silica content. These facts are amply borne out from the analytical observations. It may be, therefore, concluded that in earlier stages colloidal silica is precipitated from a polysilicate effected by the bivalent cations. Thus when colloidal silica has been removed and sodium silicate is left over, silicates of barium and strontium may be precipitated.

Summary

The progressive addition of a silicate to a very dilute barium or strontium chloride solution shows a continuous increase of the electrical conductivity with a slight break, not necessarily at the equivalent point. If the concentration of the solutions are increased a break occurs earlier in the conductance curve. This has been explained by the hydrolysis of silicates of barium or strontium in the dilute solutions. The conclusion is further supported by the analytical observations carried on the precipitates obtained by progressive addition of sodium silicate to a barium or strontium chloride. It has been found here that the proportion of silica is high when the sodium silicate is dilute but it tends to theoretical values as the concentration of sodium silicate is increased.

Zusammenfassung

Die progressive Zugabe von Silikat zu einer sehr verdünnten Barium- oder Strontiumchloridlösung ergibt einen stetigen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit einem schwachen Knick, der nicht notwendig mit dem Äquivalentpunkt zusammenfällt. Mit steigender Konzentration der Lösungen findet der Knick bei kleineren Zugabewerten statt. Dies wird durch Hydrolyse der Silikate in den verdünnten Lösungen erklärbar. Eine solche Folgerung wird durch die Analyse der Fällungen gestützt: der Anteil an Kieselsäure ist hoch, wenn das Natriumsilikat verdünnt ist, aber er tendiert zu den theoretischen Werten mit wachsenden Konzentrationen an Natriumsilikat.

References

1) Vogel, A. I., Inorganic Quantitative Analysis p. 267 (New York 1948).
2) Ibid. p. 479.
3) Ibid. p. 669.
4) Ghosh and Dhar, J. Phil. Chem. **33**, 1905, (1929).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Studies in Colloidal Silicates

Part III. Conductometric and potentiometric studies of the formation of silicates of chromium

By Kanhaiya Lal Yadava and S. Ghosh

With 3 figures

(Received September 6, 1956)

In the first paper, formation of iron silicate has been discussed. The present paper deals with the formation of chromium silicate. The experimental procedure is the same as in the first paper of the series. The results are graphically represented in Fig. 1, 2 and 3.

Discussion

Chromium chloride solution always contains some hydrochloric acid and so when it is mixed with a sodium silicate solution two types of reaction may take place.

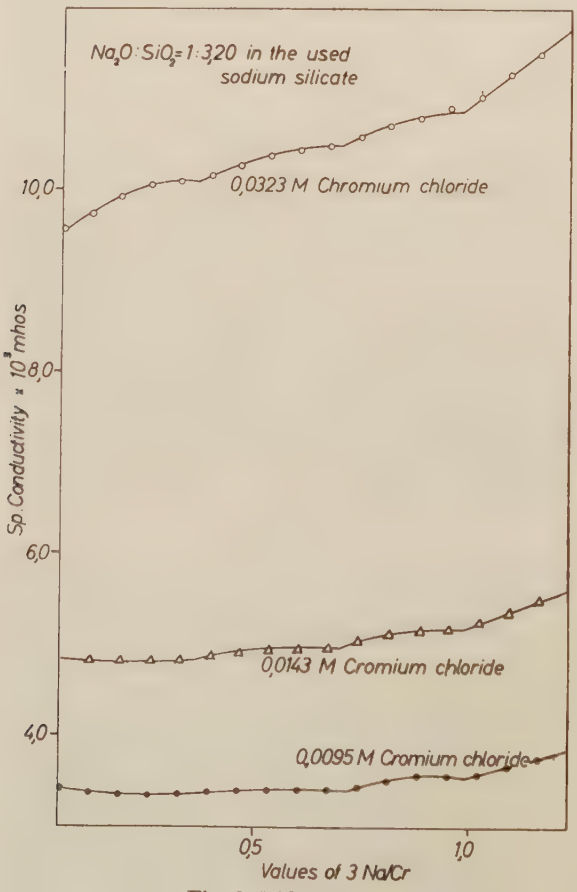


Fig. 1. Vide text

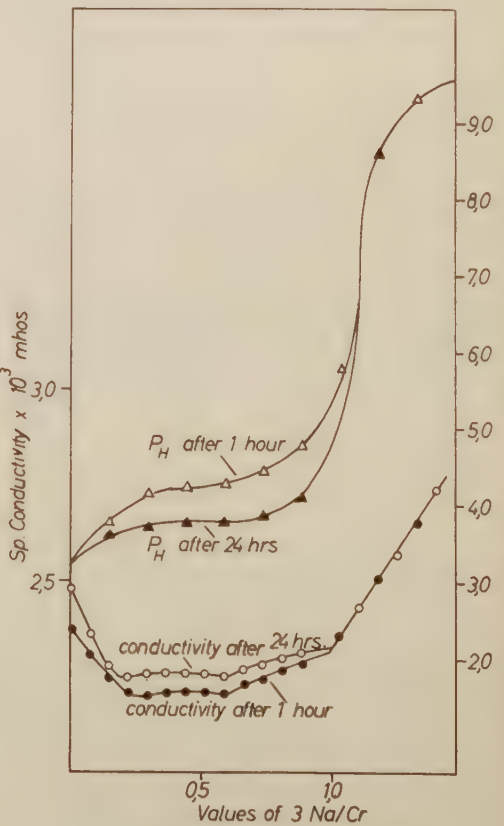


Fig. 2. Vide text

(1) The acid generated in the system will react with e sodium silicate resulting in the formation of free icic acid.

$$2\,H^{\cdot} + NaO \cdot (SiO_2)_x = 2\,Na^{\cdot} + H_2O\,(SiO_2)_x$$

(2) Unhydrolysed chromium chloride may directly act with sodium silicate

$$2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Na_2O \cdot (SiO_2)_x = 6\,Na^{\cdot} + Cr_2O_3 \cdot (SiO_2)_{3x}$$

The first process involves the replacement of hydro- n ions by far less conducting sodium ions, hence the conductivity of the mixtures obtained by the addition of sodium silicate to a fixed amount of chromium chloride should decrease. The second process involves the replacement of $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ ions by $Na^{\cdot}$ ions which should lead to the increase in the conductance of the mixtures. Thus the shape of the conductance curve depends upon the prominence of one reaction or the other. In dilute solutions the first process will dominate on account of the greater degree of hydrolysis of chromium chloride while in the strong solutions the second process will be effective (cf. fig. 1).

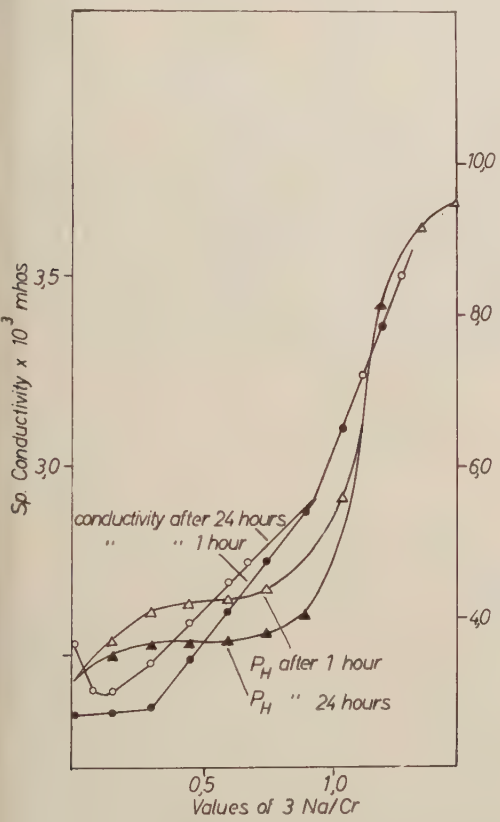


Fig. 3. Vide text

From fig. 1 and 2 it is seen that three breaks are obtained in the conductance curve when 1:3.2 sodium silicate is progressively added to a fixed amount of chromium chloride solution. The first break which occurs in the initial stage may be supposed to be due to the neutralisation of free hydrochloric acid obtained by the hydrolysis of chromium chloride with sodium silicate solution. The other two breaks definitely indicates the formation of two different silicates of chromium.

The curve (fig. 3) obtained by the addition of 1/4th neutralised sodium silicate (1:4.266 soda silica ratio) to a chromium chloride has only two breaks. Moreover, the last break, unlike the previous ones, obtained with unneutralised sodium silicate occurs before the equivalent value. This suggests that with quarterly neutralised sodium silicate only one silicate of chromium is formed and the reaction is not stoichiometric.

The potentiometric observations and those obtained after longer ageing furnish the same conclusion as in the case of ferric chloride in the 1st part of the series.

Summary

From the conductometric and electrometric investigations of the interaction of chromium chloride and sodium silicate solutions, it has been concluded that along with the formation of hydroxide two silicates of chromium are formed with sodium silicate of 1:3.2 soda silica ratio and only one with that of 1:4.266 soda silica ratio. In the latter case, the reaction is not stoichiometric.

Zusammenfassung

Aus Leitfähigkeits- und elektrometrischen Messungen der Wechselwirkung zwischen Chromchlorid und Natriumsilikat wird geschlossen, daß bei der Bildung von Hydroxyd zwei Silikate des Chrom gebildet werden. In einem Fall ist die Reaktion nicht stöchiometrisch.

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

The Composition of Hydrous Stannic Oxide Sol

By Rama Shanker Rai and Satyeshwar Ghosh

With 3 figures and 4 tables

(Received October 5, 1956)

Preparation, properties and constitution of the negatively charged colloidal hydrous stannic oxide have been investigated by several workers.

Wintgen (1) suggested that the stabilizing electrolyte for this sol was sodium stannate when the precipitate was peptized by caustic soda. Similarly Zsigmondy (2) assumed the formation of stannate and opined that the anion SnO_3^{--} is present in the inside of the double layer of the sol peptized by potassium hydroxide. On the other hand B. N. Ghosh (3) noted that as the ratio Na_2O/SnO_2 decreases, an increasing proportion of sodium hydroxide enters into combination with hydrous stannic oxide to form the colloidal complex. Weiser and coworkers suggested that for colloid particles obtained by using ammonia as the peptizing substance contained OH^- ions in its inner part of the double layer and NH_4^+ ions formed the diffused outer layer (4).

Two forms of hydrous stannic oxide, viz., α- and β-oxide are recognized and several workers (5) reported that α- and β-oxides differ in particle size. These two types of hydrous stannic oxides have colloidal nature in alkali (6) and give the same X-ray diffraction pattern (7).

In this paper we have attempted to find out, whether a negatively charged sol of hydrous stannic oxide, prepared by peptizing the gel with ammonia, contains either ammonium stannate or an adsorption complex. In this paper we have investigated the composition of the sol peptized by ammonia for both α- and β-oxides respectively.

Experimental

Precipitate of hydrous stannic oxide was obtained by adding caustic soda to an A. R. solution of stannic chloride. The precipitate was thoroughly washed with distilled water until free from chloride ions. The gelatinous precipitate was stored in jena glass bottles in the presence of redistilled water.

An equal volume of the suspension containing the precipitate was taken each in four jena glass bottles respectively and different amounts of ammonia were added. Total volume was made constant by addition of redistilled water and the mixture was intermittently shaken in a microid flask shaker for twelve hours at a constant rate. The samples of sols obtained were named *A*, *B*, *C*, *D*. The same precipitate was allowed to age at room temperature for two months in contact with distilled water. It was then boiled on a water bath for twelve hours with constant stirring, which converted α-form to β-variety, which was peptized to sols as already described and were named as A_1, B_1, C_1, D_1. The concentration of the sols were estimated as SnO_2 obtained from the sol samples. The estimation of ammonium ions present in the sol were carried out in a micro-Kjeldahl apparatus, care being taken to collect all ammonia expelled by the addition of a strong caustic soda solution. The expelled ammonia was absorbed in a standard sulphuric acid solution. The excess of acid was titrated with standard caustic soda solution using mixed methyl red as indicator. A set of blank experiments were also done to ensure that no other reagents used in these experiments contained any ammonia.

The p_H of the sols were measured by *L* and *N* p_H indicator. The electrical conductivity was measured by *L* and *N* Kohlrausch's bridge, which was connected with an audio-frequency oscillator of 1000 cycles per second. Conductometric titrations were carried out with standard nitric acid solution and the results are represented in figure 1 and 2.

The partition coefficient of ammonia between two immiscible liquids, water and amyl alcohol was determined for the same concentrations of ammonia present in the sol samples. The amount of ammonia associated with SnO_2 was determined by the partition of ammonia between water and amyl alcohol. In the calculation the values of the partition coefficient for the same concentration of ammonia present in the sol were taken. 40 ml sol and 40 ml amyl alkohol were taken in pyrex flasks at 25°C and the mixtures were shaken vigorously by the microid flask shaker, till the equilibrium for the free ammonia in sol was attained from each layer and the ammonia estimated. The results for the total ammonia in different sol samples and their specific conductance are tabulated below.

Table 1

Nomenclature of the sol	SnO_2 grams/litre peptized to form sol	Ammonia in the sol estimated by Kjeldahl's process 2 N in ml	Specific conductivity of the sol in mhos
A	18.66	398	0.04728
B	17.78	181.2	0.03276
C	17.76	93.4	0.04491
D	17.00	47.4	0.04583
A_1	17.12	443	0.03675
B_1	16.68	199.5	0.03417
C_1	15.92	94.0	0.04062
D_1	14.82	57.9	0.04245

The above table shows that for the same amount of the hydrous oxide taken for peptization, it was practically complete for the α-sample with high concentration of ammonia as peptizing agent. Comparatively lesser amounts were peptized for β-sample. Sufficient amount of the hydrous oxide with lesser amounts of ammonia was left unpeptiz-

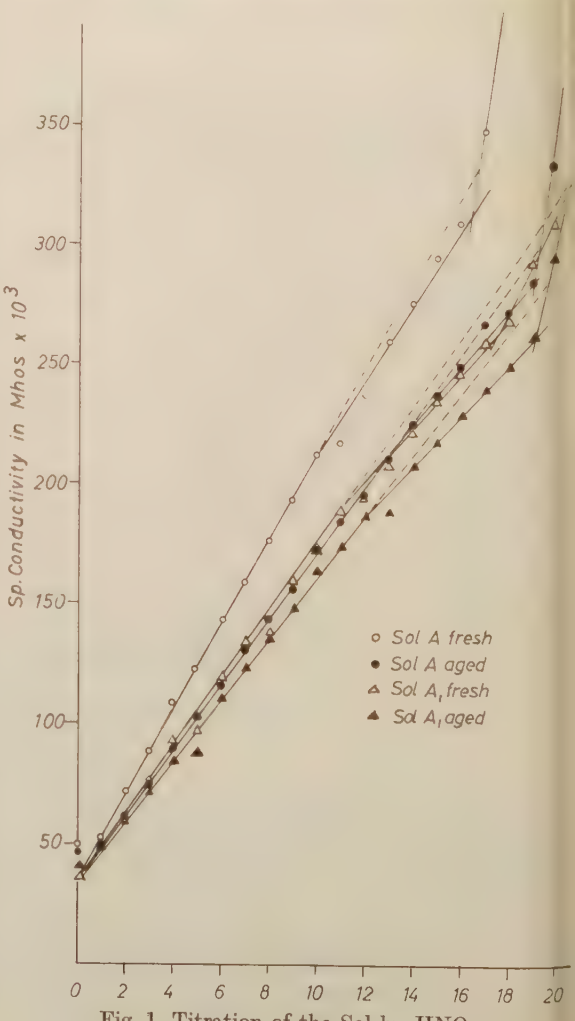


Fig. 1. Titration of the Sol by HNO_3

d and here the sols were drained out and tored in jena bottles. In general the sols pecially containing smaller amounts of mmonia were hazy when freshly prepared, which gradually become opalescent and clear. t will be further seen that the electrical onductance is fairly high and that with lecreasing concentration of ammonia as peptizer, the value passes through a minimum.

Some typical results on conductometric measurements carried out by the addition of nitric acid will now be recorded.

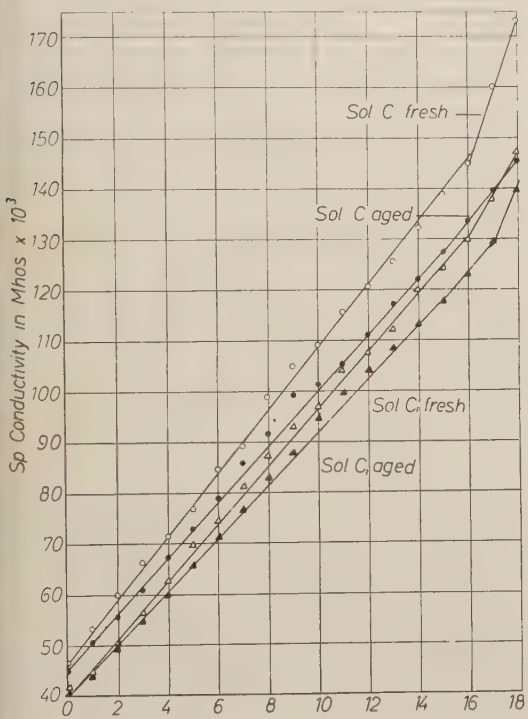


Fig. 2. Titration of the Sol by HNO_3

For this 10 ml of the sol were taken each time. For sol A and A_1 volume was made 30 ml by addition of different amounts of nitric acid and conductivity water, for sol C and C_1 total volume was made 28 ml by nitric acid and conductivity water.

Table 2

Nomenclature of the sol	Amount of 2 N ammonia present in 1 litre of the sol in ml.
A	410
B	195
C	96
D	48
A_1	450
B_1	212.5
C_1	100.8
D_1	48.6

The results obtained are plotted in figures 1 and 2. It will be seen that in most of these cases there is a break in the curves. The slope increases very rapidly after a certain amount of the addition of the acid and it may be concluded that here the ammonia, both combined and free, have been used up and the steep rise in conductance is due to the acid, which is now in excess. The table 2 gives the amount of ammonia estimated by the conductometric method.

We shall now present our results on the determination of free and combined ammonia in different sol samples by measuring the partition of ammonia in two immiscible liquids, water and amyl alcohol.

Table 3

Partition coefficient of ammonia between water and amyl alcohol. The ammonia used in different experiments is of nearly the same concentration as present in the sol samples

Sample	Concentration in aqueous layer in ml N/12·5	Concentration in alcoholic layer in ml N/12·5	Partition coefficient
A	14.60	2.10	7.00
B	6.30	0.93	7.00
C	3.50	0.44	7.95
D	1.68	0.21	8.00

Table 4

In the following sets of experiment 40 ml of the amyl alcohol and 40 ml of different sample of the sols were taken and 10 ml were pipetted from each layer for the estimation of ammonia

Sol	Concentration in alcoholic layer in mole	Free ammonia calculated in mole	Total ammonia in aqueous layer	Ammonia associated
A	0.0720	0.5040	0.5940	0.9000
B	0.0320	0.2240	0.2920	0.0680
C	0.0128	0.0960	0.1184	0.0224
D	0.0072	0.0576	0.0720	0.0144
A_1	0.0820	0.5740	0.5840	0.0100
B_1	0.0384	0.2688	0.2770	0.0090
C_1	0.0176	0.1320	0.1400	0.0080
D_1	0.0088	0.0704	0.0720	0.0016

The results given in table 4 show that sufficient amount of ammonia is associated with hydrous stannic oxide and is not taking part in its partition to alcoholic layer. In the following table the first column gives the concentration of total ammonia present in aqueous layer, which is in equilibrium with the associated ammonia as determined in the previous table 3.

The perusal of the above table clearly shows that the ammonia found associated per gram mole of stannic oxide is more for α-sample than β-ones, and further it decreases with the decreasing concentration of ammonia in the aqueous layer.

Table 5

Sol	Mole of ammonia in aqueous layer	Mole of ammonia associated per gram mole of stannic oxide
A	0.5940	0.0760
B	0.2920	0.0600
C	0.1184	0.0200
D	0.0720	0.0130
A_1	0.5840	0.0092
B_1	0.2770	0.0085
C_1	0.1400	0.0079
D_1	0.0720	0.0017

It must be stated here that the ammonia, which is added for peptizing the hydrous stannic oxide, either gets itself associated with the hydrous oxide forming an adsorption complex or removed as ammonium stannate, so that this amount of ammonia is not portable to amyl alcohol layer.

It will be of interest to examine here closely the curves obtained after conductometric titration of the hydrous stannic oxide sol with nitric acid represented in figures 1 and 2. When nitric acid is added to the sol it combines with free ammonia forming ammonium nitrate, which displaces the equilibrium of ammonia, which is associated either as an adsorption complex or is in combination to form stannate, which is liable to hydrolyse. The formation of ammonium nitrate leads to an increase in the electrical conductance, and when the stannate is decomposed it leads to the loss of conducting gegenions or anions. Thus the electrical conductance continuously increases and as will be seen from the graph there is always a break in the curves after a certain quantity of nitric acid has been added.

In figure 3 the electrical conductance has been measured, when an excess of ammonia solution contains some acetic acid. This was done in the same way as in the case of stannic oxide sol. The curve shows two breaks, the first one appearing after the free ammonia has been neutralized, which is followed by the decomposition of ammonium acetate by nitric acid and finally there is a sharp increase, when ammonium acetate has completely decomposed and the concentration of nitric acid is present in excess.

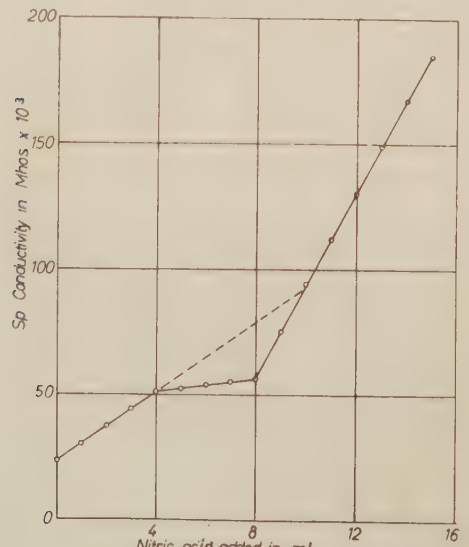


Fig. 3. Conductometric Titration of Ammonia + Ammonium Acetate with HNO_3

It appears that this slight variation in the slope of the curve is due to the interaction of nitric acid with the conducting micelle of polystannates, after the free ammonia has been neutralized. It is, however, difficult to exactly determine this break, for the variation in the slope is very slight. But it certainly indicates the association of ammonia with hydrous stannic oxide leading to a product, which is conducting. This observation is further supported by observations recorded in table 1, where conductance is fairly high and cannot be ascribed to the ammonia present in the system. It should, however, be noted here that the amount of nitric acid required for completing the neutralization of ammonia, free and combined, has been found to be slightly greater than the amount of total ammonia estimated by Kjeldahl's process. This becomes more prominent for aged samples than for fresh ones.

Let us now visualise as to how the peptization of hydrous stannic oxide occurs by the added ammonia. It is obvious that the large grain sized particles of the hydrous oxide cannot pass into colloidal state simply by the preferential adsorption of OH^- ions on the surface charging it negatively, unless they are split up into smaller units .Thus there is a tendency of dissolution from the surface and it can only be achieved by the formation of a suitable soluble substance at the surface by the interaction of ammonia. Thus

$$X\,SnO_2 + 2\,NH_4OH = (NH_4)_2\,Sn_x\,O_{2x+1} + H_2O\,,$$

where X may have fairly high value and if it be too large, it will behave as a micelle of negatively charged colloidal electrolyte. It is possible that in the system various polystannates may exist and they have a tendency to polymerise, because of the tendency of hydrolysis of the stannates. Thus

$$Sn_xO''_{2x+1} + H_2O = HSn_xO'_{2x+1} + OH^- \quad [1]$$

$$HSn_xO'_{2x+1} + SnO''_3 = Sn_{x+1}\,O''_{2x+3} + OH^- \quad [2]$$

Thus the polymerisation may continue and all simpler stannates result to the formation of aggregated stannate anions. It may be that when such colloidal units are available in the system and the bigger particles of hydrous stannic oxide are split up into

olloidal size, the surface of such a small article may adsorb either OH^- ions or polystannate ions for the electrical charge. In short, therefore, the picture of so formed olloidal particles as given below is

$$\left[\begin{array}{l} Sn_xO_{2x+1} \end{array}\right]^{--} \begin{array}{llll} OH^- & NH_4^+ & & NH_4^+ \\ SnO_3^{--} & NH_4^+ & & \\ OH^- & NH_4^+ & & NH_4^+ \\ SnO_3^{--} & NH_4^+ & & \end{array}$$

Ammonium ions are to be formed in the ouble layer finally becoming diffused in the olution. It will be seen in equation (1), that here OH^- concentration is large, the polyerisation is checked, whilst acid will have a endency to increase the state of aggregation. urther the process of aggregation progresses ith age. Hence if instead of ammonia, austic soda is used as a peptizing agent, the ystem is likely to contain a large percentage f stannates. But with ammonia there may e no evidence of the presence of ammonium tannate, as has been pointed out by some orkers, though it is one of the products in he peptization. It should be mentioned here hat in the case of fresh sols and specially ith α-hydrous oxide and larger amount of mmonia facility for the formation of ammonium stannate is more. It is found to be rue as shown in table 5. Further the ehaviour of the peptized sol should have ome resemblance with colloidal electrolyte s is evinced from the electrical conductance f the different sol samples given in table 1. t is well known that the electrical conductivty of colloidal electrolytes or that of soap olutions passes through a minimum with ts increasing concentration as the colloid nions gradually pass to larger aggregates ith increasing amount of ammonia for eptization. (compare table 1).

It is found in all cases that aged sols ecome more electrically conducting as has een found to be true in the case of several ther hydrophobic sols of other hydrous xides. It should be mentioned here that geing plays a great role in the case of ydrous stannic oxide, because of its amphoteic nature and that ageing this hydrous xide loses its chemical reactivity to such n extent that it has been classed as one of he most insoluble substances. The liberation f adsorbed ions with age from the surface f the colloidal units explains the increase n the electrical conductivity with time.

We are thankfull to the Ministry of Education, Government of India, for the award of Senior Research Training Scholarship to one of us to carry out this work.

Summary

The electrical conductance of hydrous stannic oxide sols is fairly high and with decreasing concentration of ammonia as peptizer the value passes through a minimum. This shows that the ammonia is associated with the colloidal micelle, which is fairly conducting. Aged sols of hydrous stannic oxide become more electrically conducting. This change is due to the loss of the adsorptive capacity of the colloidal particles with age.

Conductometric titration of the hydrous stannic oxide sols with nitric acid shows a break in the slope of the curves and the slope increases rapidly after a certain amount of acid has been added, which indicates that both free and combined ammonia have been used up and the steep rise of the curve is due to the acid, which is in excess. The amount of nitric acid required for the complete neutralization of ammonia, free and combined with hydrous stannic oxide sol has been found to be slightly greater than the amount of total ammonia estimated by Kjeldahl's process. This becomes more prominent for aged samples than for fresh ones. The break in the curve in the conductometric titration is fully in agreement with the nature of the curve obtained by titration of a mixture of ammonia and ammonium acetate against nitric acid. This leads to the conclusion that ammonia is associated with hydrous stannic oxide forming a product which is fairly conducting.

Sufficient amount of ammonia is associated with the hydrous stannic oxide and it is more with the α-sample than the β-form and further it decreases with decreasing concentration of ammonia in the sol. This indicates the formation of ammonium polystannates.

Zusammenfassung

Die elektrische Leitfähigkeit von hydratisierten Zinnoxydsolen ist ziemlich hoch, und mit abnehmender Konzentration von Ammoniak als Peptisationsmittel durchläuft der Wert ein Minimum. Dies zeigt, daß Ammoniak mit den Mizellen assoziiert ist, die selbst ziemlich gut leiten. Gealterte Sole werden stärker leitend. Dies ist durch den Abfall der Adsorptionskapazität der kolloiden Partikel beim Altern verursacht.

Die konduktometrische Titration von hydratisierten Zinnoxydsolen mit Salpetersäure zeigt einen Knickpunkt in den Kurven. Die Neigung wächst nach Zufügen eines gewissen Betrags an Säure. Dies zeigt, daß sowohl freies als gebundenes Ammoniak aufgebraucht worden sind. Der steile Anstieg ist der überschüssigen Säure zuzuschreiben. Der Betrag an Salpetersäure für vollkommene Neutralisation des gesamten Ammoniaks wurde etwas größer gefunden als der für den Kjeldahl-Prozeß. Das ist für ältere Proben ausgeprägter. Der Knick in der Kurve der Leitfähigkeitstitration stimmt mit dem bei Titration von Mischungen von Ammoniak und Ammoniumazetat gegen Salpetersäure überein. Das führt zu dem Schluß, daß Ammoniak mit dem hydratisierten Zinnoxyd zu sehr gut leitenden Produkten verbunden ist.

Ein wesentlicher Anteil des Ammoniaks ist mit dem hydratisierten Zinnoxyd assoziiert, mehr mit der α- als mit der β-Form. Der Betrag nimmt weiter ab mit abnehmender Ammoniakkonzentration der Sole. Dies läßt auf die Bildung von Ammoniumpolystannaten schließen.

References

1) Wintgen, Kolloid-Z. **61**, 1 (1932); Z. Physik. Chem., **103**, 238 (1922).
2) Zsigmondy, Ann. **301**, 361 (1898).
3) B.N. Ghosh, J. Chem. Soc. **1926**, 2605; **1929**, 2298.
4) Weiser, Inorganic Colloid Chemistry, Vol. II, p. 86, (New York 1935).
5) Pascal, compt. rend. **175**, 1063 (1922); Mecklenberg, Z. anorg. Chem., **14**, 201 (1912).
6) Van Bemmelen, Die Absorption, 57 (Dresden und Leipzig 1910).
7) Weiser and Milligan, J. Phys. Chem. **40**, 1 (1936); Trans. Farad. Soc. **32**, 358 (1936).

From the Department of Applied Chemistry, Calcutta University, Calcutta (India)

On the Electrometric Titration of Humic Acid prepared from Coal

By M. M. Roy

With 6 figures and 5 tables

(Received December 21, 1956)

Humic acid may be prepared by different processes according to the nature of the starting material. It may be prepared from humus soil or from coal and the method differs in the two cases. The present investigation is concerned primarily with the humic acid prepared from Assam coal (India) as this is a part of a study on the chemical constitution and properties of Assam coal. For comparison, humic acid prepared from soil and also Mercks humic acid were also used in the experiments.

In case of coal, humic acid is generally obtained by the oxidation of the material, generally with HNO_3, alkaline $KMnO_4$ or other oxidizing agents. On oxidation, a large fraction of the organic material of the coal is converted ultimately into alkali-soluble, acid-insoluble products which have been designated as "regenerated humic acids". In the freshly precipitated state they resemble hydrated ferric oxide and they dry to shinning black flakes, which on grinding form a reddish brown powder similar in appearance to finely ground coal.

A number of workers have studied the electrochemical properties of humic acid prepared from different sources. Oden (1), for example, studied the potentiometric titration of a suspension of peat with NaOH. He was of opinion that humic acid is a true acid and which was also observed by Sprengel (2). Feustel (3) and Anderson (4) carried out potentiometric titration of humic acid prepared from peat and an electrodialysed sample of humic acid extracted from soil as also of humic acid prepared from sucrose, respectively. They obtained similar results. Zadmard (5) also titrated humic acid with hydroxides of Ba, Ca, K, Li and Na. Chatterji and Bose (6) studied the electrochemical properties of humic acid prepared from soil and of two samples of Merck's humic acid. They have also given an excellent brief summary of previous works done on this line. Brown and Collet (7) worked on the electrometric titration using several electrodes. Smith and Howard (8) also worked on the line.

Very little work has been done on the electrochemical titration of humic acid prepared from Indian coals and in the present investigation an attempt has been made to study the acid character as also the potentiometric and conductometric titration curves of humic acid sols prepared from Assam coal (India) and to compare them with those prepared from soil and also with a sample bought from E. Merck & Co. The nature of the work done here is essentially similar to those done by Chatterji and Bose (6) on soil-humic acid.

Experimental

Preparation of humic acid from soil:

The method of preparation of humic acid from soil was similar to that of Chatterji and Bose (6). The soil was first refluxed with a mixture of benzene and alcohol (1:1) and the residue left was treated with 2% HCl at 100°C for 1.5 hours. After filtering and washing off the acid, the soil was treated with 2% KOH for 10 hours with occasional stirring. The solution was filtered off and the filtrate treated with dil. HCl till acid. Humic acid was thus precipitated which was filtered and washed with water. The acid was redissolved in alkali and again pptd. with acid. The acid was then treated with alcohol and the alcohol-insoluble humic acid was treated with acetyl bromide, washed with ether, and dried at 80°–85°C.

Preparation of humic acid from coal:

10 gms. of powdered coal (dried at 105°C for 2 hours) was suspended in 400 ml. of 2% KOH soln. in a three-necked flask provided with a mechanical stirrer, a reflux condenser and an inlet for passage of nitrogen gas. 500 ml. of $KMnO_4$ soln. (2% aqueous solution) was added and the whole thing was stirred (in an atmosphere of N_2) for 4 hours. The mass was then boiled for 1.5 hours and then cooled. The residue was filtered and thoroughly washed with hot water. The combined filtrate and washings were then concentrated to 750 ml. and then acidified with sulphuric acid and then boiled for about 15 minutes. The precipitated humic acid was then filtered off, washed with water and then dried. This was used as experimental humic acid from coal.

Preparation of humic acid sol:

The method of preparation of humic acid sols was similar to that of Chatterji and Bose (6). The humic acid (prepared from each of the above three processes) was thoroughly ground and then suspended in water. The suspension was made alkaline with NaOH, shaken vigorously and allowed to settle overnight. The suspension was then taken out, treated with (N/15) HCl and dialysed, with repeated change of distilled water till the dialysate gave no test for chlorine ions. The sol

ıs prepared was shaken mechanically for 5 hours
l then allowed to settle overnight. The suspension
s then shippened off. The stable sol thus obtained
s used in each case.
The potentiometric and the conductometric ti-
tions were done by the conventional methods (9).

esults

Table 1 shows the analysis of humic acids used for
ferent experiments. Sol A denotes Merck's humic
id, Sol B humic acid prepared from soil and Sol C
notes that prepared from Assam coal.

Table 1
Analysis of humic acid sols

	Carbon %	Hydrogen %	Nitrogen %	Sulphur %	Ash %
ol A (Merck)	55.1	4.8	1.8	—	3.4
ol B (Soil)	51.3	4.2	2.5	0.6	9.1
ol C (Coal)	54.6	5.6	2.8	0.9	3.1

The high ash content of humic acid prepared from
il is due to the presence of inorganic impurities. The
al sample from which humic acid has been prepared,
itially contains a low ash, viz. 4.2%. The humic acid
epared from it also contains a low ash, viz. 3.1%.

otentiometric Titration

The results of potentiometric titration have been
ven in tables 2, 3 and 4. Table 2 gives the total
idity of humic acid sols as obtained from the in-
ction points in figures 1, 2 and 3. The bases used
ere are KOH, $Ba(OH)_2$ and LiOH.

This table shows that the neutralisation of the acids with bases depend on the nature of the bases used. The total acid decreases in the order LiOH > Ba $(OH)_2$ > KOH. Table 4 also shows that the base exchange

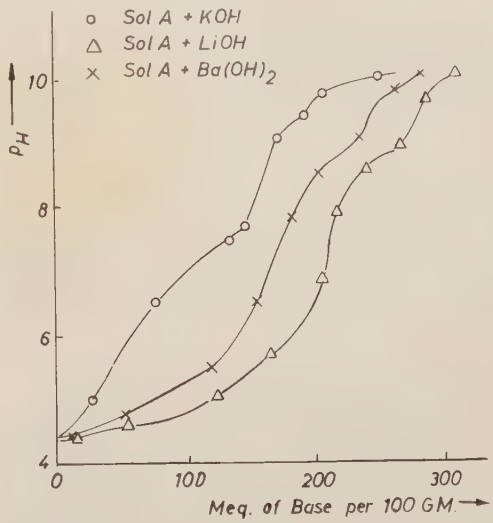


Fig. 1. Potentiometric titration curves: Merck humic acid

capacity follows the same order, viz., LiOH > $Ba(OH)_2$ > KOH, the capacity being lowest with KOH. Zadmard (5) found the base exchange capacity calculated at p_H 7 to be in the order $Ba(OH)_2$ > LiOH > KOH, which does not corroborate with the present observa-

Table 2
Total acidity of humic acid sols (in meq./100 g.). Inflections in potentiometric titration curves.

	Total acidity with KOH			Total acidity with $Ba(OH)_2$			Total acidity with LiOH		
	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
ol A.	142	193		132	243		195	271	
ol B.	264			338			416		
ol C.	118	362	544	198	385	572	188	378	598

Table 3
Free and total acids of humic acid sols

	Colloid content g/l	Free acid x 10^5 N	Total acid, x 10^5 N, calculated at inflection points with KOH			$Ba(OH)_2$			LiOH		
			1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
ol A.	2.1	9.2	298	405		277	510		410	569	
ol B.	2.9	7.1	766			980			1206		
ol C.	3.01	8.2	354	1086	1632	594	1155	1716	564	1134	1794
Ultrafiltrate of ol C.		4.8							51		

Table 4
Degree of dissociation of humic acid sols

	The ratio at different inflection points with KOH			$Ba(OH)_2$			LiOH		
	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
ol A.	0.031	0.023		0.022	0.016		0.033	0.018	
ol B.	0.0093			0.0059			0.0073		
ol C.	0.023	0.0076	0.005	0.015	0.0072	0.0046	0.014	0.0071	0.0048

tion. The reason may be due to the fact, as Chatterji (6) has pointed out, that he measured the p_H of the clear supernatant liquid and not of the suspension as a whole. The figures 1, 2 shows that Merck's humic

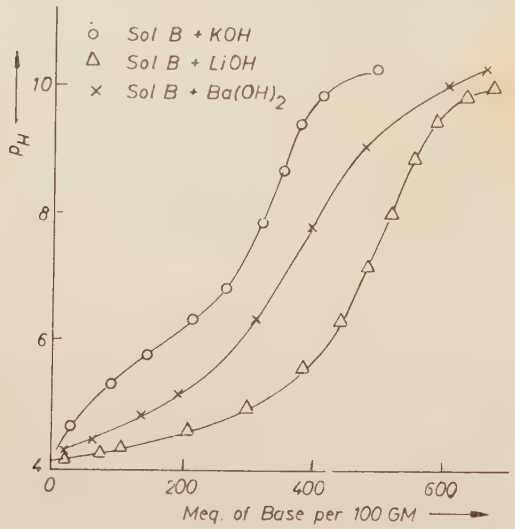


Fig. 2. Potentiometric titration curves: soil humic acid

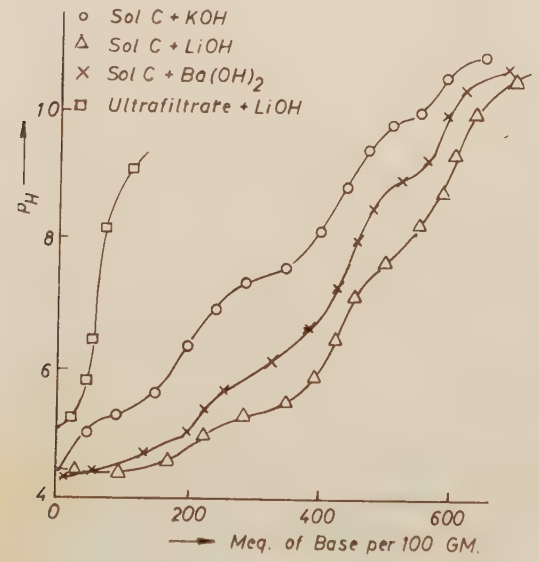


Fig. 3. Potentiometric titration curves: coal humic acid

acid is a dibasic and humic acid prepared from soil is a monobasic acid. A similar result was found by Chatterji and Bose (6). Figure 3 shows that humic acid prepared from coal is a tribasic one. Oden (1) from a measurement of the conductivity of sodium humate with dilution came to the conclusion that humic acid is a tribasic acid. Later, however, he considered it to be tetrabasic from other considerations.

The free acid and total acids of humic acids have been calculated from the inflection points of figures 1, 2 and 3 and the respective colloid content and the results are given in table 3. These results also show the heterogeneous character of the humic acid sols.

The results show that humic acid prepared from coal is heterogeneous in character. The neutralisable acidity as calculated in the above cases indicate that the sol C is comprised partly of an acid in true solution

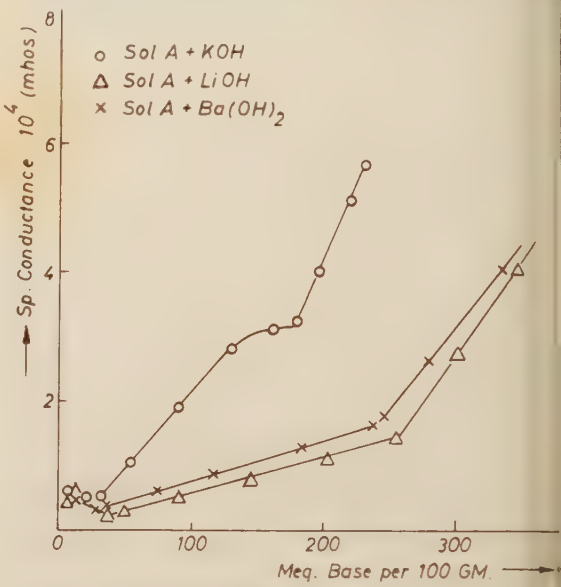


Fig. 4. Conductivity titration curves: Merck humic acid

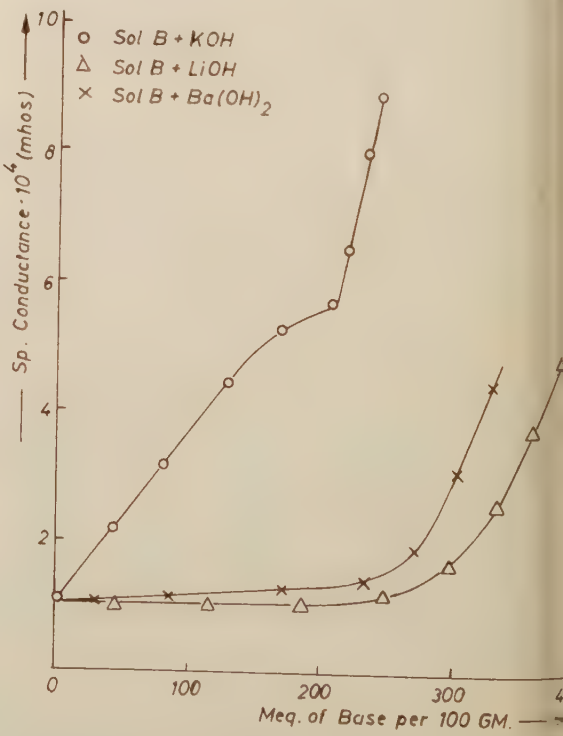


Fig. 5. Conductivity titration curves: soil humic acid

and partly in colloidal suspension. It was found by Chatterji and Bose (6) that the same observation applies to Merck's humic acid whereas humic acid prepared from soil does not practically contain any neutralisable free acid but the acid is present only in colloidal state.

The degree of dissociation of humic acid sols as calculated from the ratio of free acidity to total acidity has been given in table 4. The former has been calculated from the initial p_H values of the sols.

The results show that the humic acid sols are very weakly dissociated. The degrees of dissociation differs with bases and is in the order KOH > LiOH > $Ba(OH)_2$ with sols A & B but with sol C it is in the order KOH > $Ba(OH)_2$ > LiOH. [In the case of sol C, the degree of dissociation is practically the same with $Ba(OH)_2$ and LiOH.] The potentiometric titration curves show the sols to be stronger acids than what would be expected from the dissociation results. This also supports the view that the acids are not in true solution but points to a heterogeneous character of the acid.

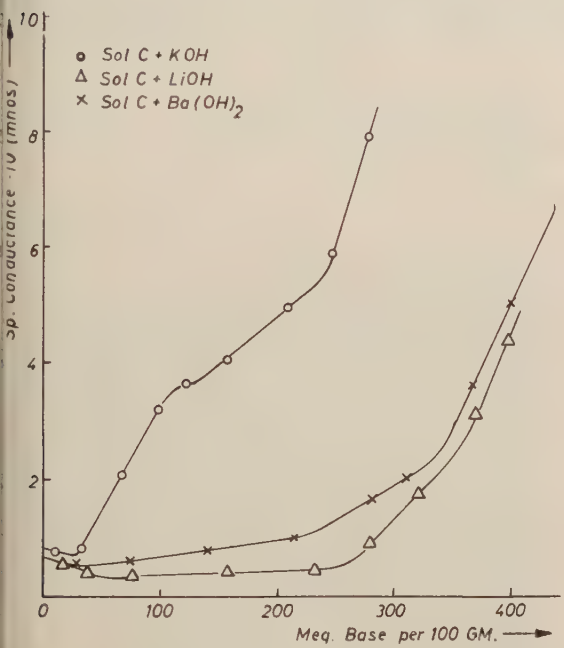


Fig. 6. Conductivity titration curves: coal humic acid

Conductometric Titration

The conductometric titrations of the humic acid sols are shown in figures 4, 5 and 6. The curves show that in case of titration of sol A with KOH and LiOH there are two breaks in the curves. This is similar to that in potentiometric titration. But with $Ba(OH)_2$ the acid shows three breaks showing it to be tribasic. Titration of sols B and C, however, do not show any departure from the potentiometric curves and they show that humic acid prepared from soil is monobasic and that from coal is tribasic. The results of total acidity at the breaks of the conductometric titration curves are given in table 5.

A comparison of table 5 with table 2 shows that the total acidity as calculated from potentiometric titration is greater than that from conductometric curves. The order of neutralisation of bases in the conductiometric titration follows the order LiOH > $Ba(OH)_2$ > KOH which is the same as in potentiometric titration curves.

Acknowledgement

Thanks are due to Dr. S. Mukherjee, of the Department of Applied Chemistry, Calcutta University, for the laboratory facilities and keen interest during the progress of the work.

Summary

1. The results show that humic acid sol obtained from coal is heterogeneous in character. Part of it is in true solution while the remaining part is in colloidal suspension.

2. The humic acid sol has some intrinsic acid character and which is quite independent of dissolved acids present in it.

3. The degree of dissociation as calculated from the ratio of free acidity to total acidity shows that the humic acids (including that from coal) are very weakly dissociated in contrast to results from potentiometric titration.

4. Both conductometric and potentiometric titration indicate that humic acid prepared from coal is tribasic in character. The base-exchange capacity depends on the nature of base used. So the cation-effect predominates over the pH effect.

Zusammenfassung

1. Die Ergebnisse zeigen, daß das aus der Kohle hergestellte Huminsäure-Sol in seinen Eigenschaften heterogen ist. Ein Teil der Huminsäure stellt eine wahre Lösung dar, der Rest eine kolloidale Suspension.

2. Das Huminsäure-Sol hat einen eigenen Säurecharakter, der von den im Sol sonst gelösten Säuren unabhängig ist.

3. Der aus dem Verhältnis von freier und gesamter Azidität berechnete Dissoziationsgrad zeigt, daß – im Gegensatz zu den Ergebnissen der potentiometrischen Titration – die Huminsäuren, auch die aus Kohle gewonnenen, sehr wenig dissoziiert sind.

4. Sowohl die konduktometrische als auch potentiometrische Titration zeigt, daß die aus Kohle hergestellte Huminsäure eine tribasische Säure ist. Die Basenaustauschkapazität hängt von der Natur der Base ab. Der Kationeneffekt überwiegt also den pH-Effekt.

Table 5
Total acidity from conductometric titration curves
(expressed in meq./100 g.)

	Total acitidy with KOH			Total acitidy with $Ba(OH)_2$			Total acitidy with LiOH		
	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
Sol A.	29	178		30	240	247	39	259	
Sol B.	212			265			290		
Sol C.	29	131	241	41	228	337	51	256	359

References

1) Oden, S., Kolloid-Beih. **11**, 75 (1919).
2) Sprengel, C., Kastner's Arch. Ges. Naturlehre **8**, 145 (1826).
3) Feustel, C., Trans. Intern. Congr. Soil Sci. Comm. **6B**, 345 (1936).
4) Anderson, M. S., & Byers, H. G., U.S. Dept. Agr. Techn. Bull. No. 542 (1936).
5) Zadmard, H., Kolloid-Beih. **49**, 316 (1939).
6) Chatterji, B. & Bose, S., J. Colloid Sci. **7**, 414 (1952).
7) Brown, C. F. & Collett, A. R., Fuel **17**, 359 (1938).
8) Smith, R. C. & Howard, H. C., J. Am. Chem. Soc. **57**, 512 (1935).
9) Findlay, A., "Practical Physical Chemistry", Pp. 280 and 260 (London 1954).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Über die Sulfidierung der Alkalizellulose

Von W. Matthaes (München))*

(Eingegangen am 28. Mai 1957)

Zur Herstellung von Viskose für die Erzeugung von Fäden und Folien wird nach den bisher in der Technik üblichen Verfahren eine geeignete technische Zellulose (Zellstoff von einem Alphazellulosegehalt über 87%) mit einer Natronlauge von 17—18,6% NaOH unter Abpressen überschüssiger Lauge alkalisiert, danach mit Schwefelkohlenstoff umgesetzt und das erhaltene Xanthogenat durch Zugabe entsprechender Mengen Natronlauge und Wasser zu einer Viskose der erforderlichen Konzentration an Alphazellulose und Natronlauge (6—10% Alphazellulose neben 6—10% NaOH) gelöst.

Nach Angaben im Schrifttum (1) sollen bereits Laugen von 12% NaOH-Gehalt zu einer sulfidierbaren Alkalizellulose führen, doch erfüllen die auf diese Weise erhaltenen Viskosen nicht die Anforderungen, die bezüglich Faserfreiheit und Filtrierbarkeit an technische Viskosen für die Verarbeitung auf Fasern und Folien gestellt werden müssen.

Es sind aber auch Verfahren bekannt geworden (2), bei denen die in üblicher Weise mit Natronlauge von 17—18% alkalisierte Zellulose schon vor der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs durch Zusatz von Löseflüssigkeit auf einen Alkaligehalt von 6—10% neben 6—10% Alphazellulose verdünnt werden soll. Mit derartig verdünnten Alkalizellulosen konnten jedoch bei eigenen Versuchen nur ein wenig ansulfidierter Faserbrei und keine filtrierbaren Viskosen erhalten werden. Dagegen war es möglich, die Alkalizellulose vor der Sulfidierung auf bis 14% NaOH-Gehalt zu verdünnen und bei dieser Arbeitsweise faserfreie Viskosen zu erhalten (3).

Zu gut filtrierbaren Viskosen kommt man jedoch, wie festgestellt wurde, am vorteilhaftesten, wenn man die Alkalizellulose während der Sulfidierung verdünnt, wobei die Löseflüssigkeit schon kurz nach Schwefelkohlenstoffzugabe fortlaufend zur Alkalizellulose zugesetzt wird (4).

Die Wirkungsweise dieser Arbeitsweise wird darauf zurückgeführt, daß schon zu Beginn der Sulfidierung die Biostruktur und die makromolekulare Struktur der Zellulose weitgehend zerstört werden. Wie Versuche ergaben, ist es sogar möglich, die nur wenige Minuten ansulfidierte Alkalizellulose direkt in die gesamte vorgelegte Löseflüssigkeit oder in Lösewasser einzutragen, und es werden auch bei einer solchen Arbeitsweise faserfreie Viskosen erhalten (5). Es ist dabei nicht einmal notwendig, die Alkalizellulose mit dem gesamten erforderlichen Schwefelkohlenstoff anzusulfidieren, und es genügt schon eine Ansulfidierung mit etwa 4% CS_2 vorzunehmen. Die Sulfidierung wird dann anschließend in der Löseflüssigkeit unter Zugabe des noch fehlenden CS_2 zu Ende geführt. Diese Erscheinung hängt nicht etwa damit zusammen, daß es sich hier um die Sulfidierung schon mit Lauge üblicher Mercerisierstärke alkalisierter Zellulose handelt, denn wäscht man eine solche normale Alkalizellulose mit Wasser alkalifrei, so ist sie dann nicht in verdünnter Lauge (unter 12% NaOH) durch CS_2-Zugabe sulfidierbar, und es entsteht ein Faserbrei.

Es liegt hier also etwa die gleiche Erscheinung vor, wie wenn eine Zellulose verwendet wird, deren Biostruktur durch Vermahlen z. B. in einer Schwingmühle mechanisch zerstört wurde. Eine derartig mechanisch aufbereitete Zellulose soll sich schon in verdünnter Natronlauge (unter 12% NaOH) durch CS_2-Zusatz in Viskose überführen lassen. Doch erfordert dieses Verfahren der mechanischen Aufbereitung der Zellulose einen erheblichen Aufwand hinsichtlich Apparatur und aufzuwendender Energie. Auch ist es schwer, dabei eine faserfreie Viskose zu erzielen, da sich Teile der Zellulose der Schwingmahlung mehr oder weniger entziehen können.

Setzt man bei der oben geschilderten Arbeitsweise (4, 5) kurz nach der CS_2-Zugabe Löselauge oder Lösewasser der zu sulfidierenden Alkalizellulose zu, so muß die Menge an Lauge bzw. Wasser und die Geschwindigkeit ihrer Zugabe nur so abgestimmt werden, daß die NaOH-Konzentration in der zu sulfidierenden Masse erst dann unter 12% absinkt, wenn die Sulfidierung und damit die Zerstörung der Struktur der Zellulose weit genug fortgeschritten ist. Hierfür genügt bei einer Sulfidiertemperatur von 25—35° eine Ansulfidierzeit von wenigen Minuten.

Die Arbeitsweise kann auch in der Weise abgeändert werden, daß gleichzeitig mit dem Schwefelkohlenstoff ein Teil der Löseflüssigkeit zur Alkalizellulose zugegeben wird; z. B. kann soviel Löseflüssigkeit zugegeben wer-

*) Dr. Werner Matthaes, München 27, Stuntzstr. 67.

len, daß der NaOH-Gehalt in der Masse auf 12—15% absinkt. Auch kann vor dem CS_2-Zusatz schon ein Teil der Löseflüssigkeit zugegeben werden. Es ist nur darauf zu achten, daß die Sulfidierung und damit die Zerstörung der Zellulosestruktur weit genug fortgeschritten ist, wenn in der zu sulfidierenden Masse die NaOH-Konzentration unter 12% absinkt.

Ausführungsbeispiel: 240 kg vorgereifte Alkalicellulose (31% Alphagehalt, 16,5% NaOH-Gehalt, Polymerisationsgrad 310) von 30° wurden ohne vorheriges Herunterkühlen in ein Rührwerk eingetragen, 5 min mit 35% CS_2 ansulfidiert, in 10 min bei laufendem Rührwerk die Löselauge (100 g NaOH/l) zugegeben und in 20 min mit Wasser zu einer Viskose von 8% Alphagehalt und 6,3% NaOH-Gehalt gelöst. Die Temperatur wird dabei während der ganzen Zeit zwischen 30 und 35° gehalten. Es wird eine faserfreie, gut filtrierbare Viskose erhalten.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Viskose beschrieben, das darin besteht, daß die Alkalizellulose schon während der Sulfidierung zum Xanthogenat mit der Löseflüssigkeit verdünnt wird. Schon zu Beginn der Sulfidierung wird die Struktur der Zellulose (Biostruktur, makromolekulare Struktur) weitgehend zerstört. Bei der Zugabe der Löseflüssigkeit ist nur darauf zu achten, daß die NaOH-Konzentration in der zu sulfidierenden Masse erst dann unter 12% NaOH absinkt, wenn die Zerstörung der Struktur der Zellulose ausreichend weit fortgeschritten ist. Die besonderen Vorteile der neuen Arbeitsweise bestehen in einer erheblichen Abkürzung der Herstellungszeit der Viskose bei gleichzeitiger erheblicher Einsparung an Energie infolge der breiförmigen Beschaffenheit der Alkalizellulosemasse bei der Sulfidierung.

Schrifttum

1) Götze, Kunstseide und Zellwolle nach dem Viskoseverfahren, S. 252 (Berlin 1940).
2) AP 2 068 651, 2 076 594/95/96, 2 106 812. 2 126 976.
3) Faserforschg. Textiltechn. **1954**, 285—290.
4) DBP 904 893.
5) DBP 915 213.
6) FP 868 735, Schwz. P. 220 177.

Buchbesprechungen

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben vom Gmelin-Institut Clausthal-Zellerfeld. 8. Auflage. **System Nr. 32: Zink.** Ergänzungsband 1956. XXXIV, 1025 Seiten mit 191 Abbildungen (Weinheim 1956, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 575,—.

Der Ergänzungsband berichtet über die Forschungsergebnisse in der Zeit von 1924 bis 1949. Hierfür wird mehr als dreimal so viel Raum benötigt wie für die Darstellung aller bis 1924 zusammengetragenen Kenntnisse über das Zink und seine Verbindungen. Dieser Band des Ergänzungswerkes ist daher wieder ein treffendes Beispiel für die Schwierigkeiten, die dem „Handbuch" durch die ständige Intensivierung und Ausweitung der Forschung erwachsen. Dementsprechend enthält der erste Abschnitt des Bandes, der über das Vorkommen des Elementes berichtet, mit einem 75 Seiten umfassenden Kapitel über die Geochemie des Zinks eine Zusammenstellung, für die im Hauptwerk noch kaum Material vorlag. Trotz der dargelegten und gesicherten Ergebnisse über das Vorkommen des Metalles als Spurenelement hat man auch heute noch keine endgültige Vorstellung von der Rolle des Zinks im biochemischen Geschehen. Nach der topographischen Besprechung der Zinklagerstätten folgt ein Kapitel über die Zinkmineralien, das ebenfalls wesentlich neuartige Kenntnisse vermittelt. Besonders die zahlreichen und sorgfältigen Untersuchungen über den Gehalt der Zinkblende an Neben- und Spurenelementen seien hier hervorgehoben, die wesentlichen Ergebnisse sind in Form einer übersichtlichen Tabelle zusammengefaßt. Die folgenden 132 Seiten sind der Metallurgie des Zinks gewidmet. Von dem Flotationsverfahren über die Abröstung und Reduktion nach den verschiedenen Verfahren bis zur elektrolytischen Abscheidung gibt dieser Abschnitt eine vollständige Übersicht über die vielseitigen Methoden zur technischen Darstellung des Metalls. Nach einem Überblick über die Verwendung des Metalles folgen wirtschaftliche Daten. Nach einem Kapitel über die Darstellung besonderer Formen und die Trennung der Isotopen wird die Physik des elementaren Zinks behandelt, wobei die Untersuchungen an Einkristallen einen breiten Raum einnehmen. Vielseitig ist der Abschnitt über das elektrochemische Verhalten, hier wird versucht, durch Tabellen und Diagramme das verwirrend vielseitige Material übersichtlich darzulegen. Im darauffolgenden Kapitel über das chemische Verhalten des Metalles bilden die Fragen der Korrosion den Mittelpunkt, zumal das Studium der Einwirkung von Säuren auf Zink ganz wesentlich zur Entwicklung der Lokalelementtheorie beigetragen hat. Zinklegierungen und Oberflächenbehandlung des Metalls und seiner Legierungen beanspruchen weitere 112 Seiten. Bei der anschließenden Besprechung der Ionen des Zinks und ihrer Komplexbildung sind die wichtigen Arbeiten von J. Bjerrum auch über das angegebene Enddatum der Literaturerfassung hinaus berücksichtigt worden, übrigens sind auch in den vorhergehenden und späteren Kapiteln in einzelnen Fällen Arbeiten zitiert worden, die nach 1949 erschienen sind. Bei dem Abschnitt über physiologische Schädigungen fallen die recht widerspruchsvollen Ergebnisse auch der neuesten Untersuchungen auf. Wahrscheinlich ist dies auf den sehr wechselnden Reinheitsgrad der technisch verwendeten Zinksorten und Verbindungen zurückzuführen. Bei diesem Abschnitt wäre übrigens ein Hinweis auf das im Anfang gebrachte kleine Kapitel über gewerbliche Schädigungen nützlich gewesen. Das zwar nicht ganz vollständige, aber dem Benutzer des Bandes sicherlich sehr willkommene Kapitel über den analytischen Nachweis, die Bestimmung und die Trennung des Zinks von anderen Elementen leitet über zur Besprechung der Verbindungen des Metalles. Von den hierfür benötigten 255 Seiten Text beanspruchen die Untertitel Zink und Sauerstoff sowie Zink und Schwefel je etwa 60 Seiten, was vollkommen der praktischen Bedeutung dieser Verbindungen entspricht.

In den neueren Arbeiten über kolloides Zink einschließlich der Organosole, über Zinkoxyd- und Zinkhydroxyd-Sole und über die Rolle der Kolloide bei der Lithoponeherstellung findet der speziell Interessierte an verschiedenen Stellen des Bandes kolloidchemische Forschungsergebnisse.

Bei der Benutzung des glücklicherweise ungeteilt erschienenen Bandes empfindet man es als besonders befriedigend, daß nunmehr wieder eine bis fast an die Gegenwart heranführende einheitliche Darstellung über dieses technisch so wichtige Metall vorliegt. C. Mahr (Marburg)

Chemie und Technologie der Kunststoffe. Herausgegeben von R. Houwink-Delft. Bd. II. „Herstellungsmethoden und Eigenschaften". 3. Aufl. 700 Seiten, 180 Abb. 93 Tabellen und 29 Tafeln. (Leipzig 1956, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G.) Preis: geb. DM 51,—.

Die rasche allgemeine Entwicklung auf dem Gebiet der Kunststoffe, die umwälzenden Erfindungen und Entdeckungen von Ziegler und Natta auf dem Gebiet des Polyäthylens, Polypropylens usw. und die seit der letzten Auflage neu hinzugekommenen Kunststoffe wie die fluorhaltigen Rohstoffe Teflon, Hostaflon, Kel F, die Polyurethane und Silikone waren nicht nur hinreichender, sondern in diesem Fall ein wirklich dringlicher Anlaß, die neue dritte Auflage herauszubringen, die sowohl die Technik (insbesondere die Kunststoffe anwendende) wie auch die einschlägige Forschung schon lange erwartet hat. Sie entstammt der Feder von 18 hervorragenden deutschen, holländischen, französischen, Schweizer und nordamerikanischen Spezialisten wie Bartunek, Kollek, Motzkus, Saechtling und Trommsdorf, um nur einige wohlbekannte deutsche Namen zu erwähnen.

Der Umfang des ganzen Buches hat gegenüber der letzten Auflage um über die Hälfte zugenommen. Das Kapitel über Kunststoffe aus Polymerisaten von Äthylenderivaten hat den dreifachen Umfang wie in der 2. Auflage, die Kapitel, die von synthetischem Kautschuk und Kautschukabkömmlingen handeln, haben sich auf mehr als das Doppelte vergrößert; der Umfang des Kapitels „Synthetische Polyamide und Polyurethane" ist nahezu fünfmal so groß wie der des Kapitels „Polyamide" in der 2. Auflage, dagegen ist das Kapitel „Kunststoffe auf der Grundlage von Zellulose" (Bartunek) trotz Einbeziehung neuester Ergebnisse wesentlich straffer gefaßt als in der letzten Auflage. Völlig neu ist das Kapitel über Silikone (Piganiol). Das Buch gliedert sich in folgende 14 Kapitel:

Kunststoffe aus Polymerisation von Äthylenderivaten – Synthetischer Kautschuk – Kunststoffe auf der Grundlage von Zellulose – Kunststoffe auf Proteinbasis – Synthetische Polyamide und Polyurethane – Kautschukabkömmlinge – Verschiedene veredelte Naturprodukte – Die Phenolformaldehydharze für Lacke und Anstrichstoffe – Die Phenoplaste – Die Aminoplaste – Kunststoff-Ionen-Austauscher – Alkydharze – Die Silikone – Kunststoff-Eigenschaftstabellen – Kunststoffwirtschaft.

Überflüssige Breite kann man nirgendwo entdecken, dagegen ist der Paragraph 127 des Kapitels Alkydharze (S. 541), welcher sich mit Terephthalsäureglykolharzen befaßt, doch wohl etwas zu kurz geraten.

Anstelle der Tabellen 78–83 der 2. Auflage bringt Motzkus in sehr übersichtlicher Form Eigenschaftstabellen, die eine Fülle von Daten und erfreulich wenig Lücken aufweisen; immerhin vermißt der Referent ungern Angaben über die Lichtdurchlässigkeit, welche die alten Tabellen gebracht hatten.

In einem Buch, welches wie das vorliegende einen so ungeheuren Stoff umfaßt, den man auch ebensogut auf dreimal so viel Seiten behandeln könnte, wenn Raum, Zeit und Geld keine Rolle spielen würden, wird natürlich je nach den besonderen Interessen des Einzelnen immer noch die eine oder die andere kleine Lücke zu entdecken oder Kleinigkeiten zu verbessern sein, ohne daß solche Hinweise den Wert des Ganzen beeinträchtigen können. Der Referent zieht es deshalb vor, sich mit den Autoren der einzelnen Abschnitte persönlich dieserhalb ins Benehmen zu setzen. Nur auf einen Punkt von etwas allgemeinerer Bedeutung sei kurz hingewiesen. Es ist wünschenswert, daß in der graphischen Darstellung auf S. 127, die im übrigen sehr instruktiv ist, „Pe-Ce-Seide", die in dieser Darstellung bezüglich Wetterbeständigkeit schlechter als Baumwolle abschneidet, durch eine andere Polyvinylchloridfaser ersetzt würde, die besser den heutigen technischen Stand repräsentiert. Vgl. Textilpraxis **12** (1957) 233–237. Der Preis des Buches hält sich in Anbetracht des hohen Wertes, den das Buch gerade auch für die Praxis hat, und seiner guten Ausstattung in erfreulich mäßigen Grenzen, was seine an sich gesicherte Verbreitung nicht unbeträchtlich fördern dürfte.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Vorlesungen über allgemeine und anorganische Experimentalchemie. Von E. Thilo-Berlin. 359 Seiten mit 73 Abbildungen und 5 Farbtafeln (Berlin 1955, Deutscher Verlag der Wissenschaften). Preis: geb. DM 22,30.

Wie der Verf. im Vorwort betont, ist das Hauptziel des Buches, den Hörer der Experimentalvorlesung von der Arbeit des Kolleg-Mitschreibens zu entlasten. Der Student soll dadurch in der Lage sein, während der Vorlesung seine ungeteilte Aufmerksamkeit dem Beobachten und Mitdenken zu widmen, er verfügt mit diesem Buch trotzdem über die notwendige schriftliche Unterlage für die unerläßliche Repetition des Wissensstoffes. Das in 60 Vorlesungsstunden eingeteilte Werk hat daher weitgehend den Charakter eines Manuskriptes für die Experimentalvorlesung beibehalten. Es wirkt dadurch recht lebendig und anschaulich. Die am Ende jedes Kapitels gegebene kurze Aufzählung der Versuche und des Demonstrationsmaterials dürfte für den Lernenden ein gutes Hilfsmittel sein, sich das Gesehene und Gehörte ins Gedächtnis zurückzurufen. Der beschränkte zeitliche Rahmen und die Problematik des sehr heterogen zusammengesetzten Hörerkreises machen bei einer solchen Anfängervorlesung von vornherein den Versuch illusorisch, einen Überblick über das Gesamtgebiet der anorganischen Chemie zu vermitteln. Der Verfasser bemüht sich deshalb, unter Verzicht auf Vollständigkeit des Gebotenen an ausgewählten Beispielen die Denk- und Arbeitsmethoden der Chemie zu erläutern. Es erscheint dem Referenten wünschenswert, wenn im Sinne dieser Bestrebung in einer Neuauflage des vorliegenden Buches eine konsequente Anwendung der modernen Säure-Basen-Definition, die Einführung des p_H-Begriffes, die Beschreibung von Redoxvorgängen als Elektronenaustausch, eine schärfere Unterscheidung der verschiedenen Wertigkeitsbegriffe (mit Revision einiger Formelbilder) und im ganzen eine noch

stärkere Betonung der physikalisch-chemischen Grundlagen berücksichtigt würden, selbst wenn hierdurch der Umfang des Lernstoffes noch weiter eingeschränkt werden müßte.

C. Mahr (Marburg)

Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Bd. I Die optischen Grundlagen, die Instrumente und Nebenapparate für die Mikroskopie in der Technik), **Teil 1: Allgemeines Instrumentarium der Durchlichtmikroskopie.** Herausgegeben von H. Freund-Wetzlar. LIII, 681 Seiten mit 288 Abbildungen, 18 Tabellen und 5 Tafeln (Frankfurt a. M. 1957, Umschau-Verlag). Preis: geb. DM 94,—.

Der Band, der dem Andenken des 1956 verstorbenen Ernst Leitz gewidmet ist, dessen Bildnis das Werk schmückt, nimmt Rücksicht auf die Tatsache, daß der Gebrauch des Mikroskops und zugehöriger Hilfsapparate seit langem und heute immer mehr in die verschiedensten technischen Gebiete vordringt. Das Buch wendet sich daher besonders an Ingenieure und Chemiker, Metallkundler und Keramiker, Vertreter der Gesteins-, Glas- und Zementforschung und andere wissenschaftlich tätige Techniker. Behandelt werden außer dem allgemein gebräuchlichen Instrumentarium auch Instrumente für die verschiedensten Spezialaufgaben, man denke an solche der Histologen, Lebensmittelforscher, an Untersucher landwirtschaftlicher Erzeugnisse, der analytischen Chemie usw. So folgen dem umfangreichen Kapitel über die verschiedenen Bauformen des Mikroskops die speziellen Beleuchtungsverfahren und Auswertungsweisen mikroskopischer Bilder nebst einem Anhang, welcher sich mit Prüfung, Handhabung und Pflege der Apparaturen befaßt, eigene Abschnitte über Polarisations-, Phasen-, Fluoreszenz- und Heizmikroskopie und die für alle diese Aufgaben geschaffenen Instrumente. Den Kolloidiker gehen außer den an mehreren Stellen besprochenen Einrichtungen für Dunkelfeldbeobachtung nicht weniger die Kapitel über die „Mikroskopie des Chemikers", über Spektralphotometrie im Bereich sichtbaren Lichtes und über Heiz- und Kühlmikroskope an. Vielfältig sind Bau und Anwendungsmöglichkeiten der vorgeführten Stative wie der vielen Hilfsgeräte, über die kaum sonstwo in gleicher Übersichtlichkeit und Klarheit berichtet wurde. Den Abschluß bildet ein kurzer Abschnitt über Messungen und Auszählungen unter dem Mikroskop zusammen mit einem weiteren über Planimetrierungen und Integrationsverfahren, sowie ein kurzes Kapitel über Bau und Anwendung von Mikromanipulatoren und ein ausführlicheres über Vorrichtungen und Gebrauch von Apparaten zur Mikrotomtechnik. Viele die Kolloidik berührende Fragen werden erörtert, auch wenn Kolloide nirgends im Mittelpunkt der Betrachtung stehen. (Dem Ref. ist aber bekannt, daß für einen andern des auf 8 Bände zu je mehreren Teilbänden vorgesehenen Handbuches die Mikroskopie der Kolloide gesondert abgehandelt werden soll.) Ausführliche Inhaltsverzeichnisse und Autoren- und Sachregister erleichtern das Zurechtfinden in dem Buche, dessen hervorragend drucktechnische Ausführung ein besonderes Lob verdient. Druckfehler sind recht selten und dann nicht sinnstörend („Lingnin" statt „Lignin" neben der richtigen Schreibweise beispielsweise). So kann dem Buche, dem hoffentlich bald der zugehörige Teilband über auflichtmikroskopische Apparate und Methoden folgen wird, nur weite Verbreitung und fleißiger Gebrauch gewünscht werden. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Halbleiterprobleme, Band II. Herausgegeben von W. Schottky-Erlangen. VIII, 292 Seiten mit 76 Abbildungen (Braunschweig 1955, Fr. Vieweg & Sohn). Preis: geb. DM 28,80.

Das vorliegende Buch ist zwar äußerlich eine Zusammenstellung von Referaten, die im Rahmen der Hamburger Tagung des Halbleiterausschusses des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften im Jahre 1954 gehalten wurden, unterscheidet sich aber sehr von ähnlichen Sammlungen dadurch, daß es Walter Schottky, dem „Herausgeber und Kommentator" – der „Kommentator" ist wesentlich – gelungen ist, ein einheitliches Ganzes zu synthetisieren. Die Arbeit des Herausgebers verdient höchste Bewunderung. Statt die einzelnen Beiträge einfach zusammenzustellen oder die Beiträge mit sanfter Gewalt „zurecht" zu redigieren, hat er durch Kommentieren – Fußnoten, Zusatzkapitel, Diskussionen und insbesondere ein systematisches Register – ein wirkliches Buch geschaffen, in dem zwar einerseits der einzelne Autor – immer ein besonderer Kenner seines Teilgebietes – ohne Beeinträchtigung seiner Individualität zu Worte kommt, das der Leser aber andererseits wie ein Handbuch benutzen kann. Der Leser kann sich sogar mit Hilfe des systematischen Sachregisters zu einer speziellen Teilfrage nicht nur eine Antwort suchen, sondern bei verschiedenen Autoren gleich mehrere Aspekte kennen lernen, unter denen die betreffende Frage erscheinen kann.

Der Inhalt der zehn Referate und fünf Zusatzkapitel ist im Rahmen einer kurzen Besprechung nicht zu umreißen. Er erstreckt sich von elektronischen Leitungsproblemen (H. Haken) über die Probleme der effektiven Masse (B. Seraphin), der Selenleitung (Fr. Brunke, H. Schweikert, F. Eckart), der magnetischen Effekte (O. Madelung), Paar-Erzeugung und -Rekombination an Störstellen (A. Hoffmann), des Platzwechsels (W. Jost), der Photochemie in Ionengittern (O. Stasiv), elektronenleitender Deckschichten und Passivität der Metalle (M. F. Franck) bis zu thermischen Problemen bei technischen Gleichrichtern (A. Herlet und A. Hoffmann).

Das Buch bedarf keiner Empfehlung.

P. Brauer (Freiburg i. Br.)

High Pressure Technology (Hochdruck-Technologie). Von Edward W. Comings. 572 Seiten. (New York–Toronto–London 1956, McGraw-Hill Book Co). Ohne Preisangabe.

Der Verfasser legt mehr ein Lehrbuch für den Fortgeschrittenen, denn ein Handbuch vor. Nur das Ammoniakverfahren wird als Schulbeispiel am Schluß des Buches ausführlich diskutiert, die anderen Hochdrucksynthesen in Form einer fast tabellarischen, jedoch mit vielen Quellenangaben versehenen Übersicht abgehandelt.

Dem recht ins einzelne gehenden Kapitel über die apparative Ausführung vor allem labor- und technikumsmäßiger Versuchsstände (Autoklaven, Kompressoren, Verschlüsse, Ventile, Manometer, Differentialmanometer) gehen Einführungen über Strukturen und Verhalten der im Hochdruckapparatebau verwendeten Stähle und Hinweise auf bauliche Sicherheitsvorkehrungen im Hochdrucklabor voraus. Es folgt ein Spezialkapitel über dickwandige Zylinder, das nach sorgfältigem Studium auch dem nicht ingenieurmäßig ausgebildeten Technologen die Berechnung und klare Bestellung solcher Apparate gestattet. Auch auf die Wickelrohre wird in diesem Zusammenhang eingegangen.

Verständlicher-, wenn auch bedauerlicherweise lassen die Ausführungen über die Bestimmung der pVT-Daten, der Gleichgewichte usw. an Ausführlichkeit zu wünschen übrig, jedoch finden sich auch Angaben und – wie stets – umfangreiche Quellenhinweise über Wärmeinhalts-, Dichte-, Viskositäts-, Wärmeleitfähigkeits- und Molekulardiffusionsbestimmungen unter hohen und höchsten Drucken. Die Thermodynamik wird ausreichend und ohne wissensmäßige Voraussetzungen dargestellt. Diskussion des Wärmeübergangs, des Massentransports und der Adsorption unter hohen Drucken schließt sich an. Die Besprechung der Beziehung von Druck und chemischem Gleichgewicht leitet über zur Besprechung homogener und heterogener Reaktionen und der zu ihrer Durchführung im großen und kontinuierlichen Maßstab geeigneten Reaktortypen. Auch die Dimensionierung und Anordnung der Katalysatoren ist in diesem Zusammenhang skizziert.

In einem im Jahre 1956 erscheinenden Werk hätte man gerne bestätigt gefunden, daß veraltete angelsächsische Einheiten von den Einheiten des internationalen Maßsystems abgelöst sind. Dem ist nicht so. Die Dimensionsbetrachtungen und Umrechnungsfaktoren, die in dem Anhang gegeben werden, mildern diesen Mißstand.

Die vielen Daten, besonders die Konstanten für die verschiedenen Zustandsgleichungen im Anhang, sind erwähnenswert. Erfreulich ist die Zusammenstellung einiger Definitionen und Begriffe (besonders für den nicht-angelsächsischen Leser). Die beschließende Fragen- und Aufgabensammlung unterstreicht den Lehrbuchcharakter des Werkes.

Jeder, der sich in die Chemie und Technik des Hochdruckes einarbeiten oder sich darüber orientieren möchte, wird diese – eine spürbare Lücke füllende – Erscheinung begrüßen. Auch der Erfahrene wird darin viele Quellen finden.

Ein Schönheitsfehler soll freilich nicht unerwähnt bleiben: Im Autorenverzeichnis sucht man vergeblich nach deutschen Forschern, z. B. dem Pionier des Coudre, der in Leipzig schon 1925 mit Drucken bis 20000 Atm arbeitete, oder Namen wie Bergius und Pier.

F. Patat und H. Sinn (München)

Modernes Schleifen und Polieren. Von W. Burkart-Schreckhof. 2. Auflage. 280 Seiten mit 170 Abbildungen und 8 Tabellen (Saulgau 1956, Eugen G. Leuze Verlag). Preis: geb. DM 16,40.

Bereits zwei Jahre nach der ersten Ausgabe, die unter dem Titel „Neuzeitliche Schleif- und Polierpraxis – Ratschläge, Erfahrungen und erprobte Arbeitsweisen" lief, kommt jetzt die zweite, unter kürzerem Titel gehende Auflage heraus. Obgleich für den Fachmann, genauer den Praktiker geschrieben, bringt sie auch dem Nichtfachmann einen guten Überblick über das gesamte Gebiet. Das Buch umfaßt sechs in 40 Unterkapitel gegliederte Hauptabschnitte: 1. Allgemeine Einführung, 2. Aus dem Bereich der Schleif- und Poliermittel, 3. Aus dem Bereich der Unedelmetalle, 4. Aus dem Bereich der Edelmetalle, 5. Aus dem Bereich der Kunst- und Naturstoffe, 6. Aus dem Bereich der Gläser und Mineralien. Vor allem im ersten Hauptabschnitt wird ein allgemeiner Überblick über die Theorien und über die Vorgänge beim Schleifen und Polieren gegeben, und Verf. versucht, dem Leser einen tieferen Einblick zu vermitteln, z. B. durch zahlreiche und gute mikroskopische Aufnahmen. Die Besprechung der Schleif- und Poliermittel ist sehr eingehend, wobei auch auf die möglichen gesundheitsschädlichen Gefahren eingegangen wird. Im übrigen werden die Arbeitsgänge für alle Materialien besprochen, die überhaupt geschliffen und poliert werden können (Metalle, Kunststoffe, Horn, Elfenbein, Perlmutt, Edelsteine). Nur das Schleifen und Polieren des Glases kommt sehr kurz dabei weg, und Verf. beschränkt sich lediglich auf optische Gläser. Spiegelglas und Bleikristall werden leider nicht berücksichtigt. Auch die Säurepolitur, die bei Bleikristall-Hohlgläsern eine so bedeutende Rolle spielt, wird nicht erwähnt. – Das Buch ist allgemein verständlich geschrieben und kann dem Praktiker eine Menge Anregungen geben und ihn veranlassen, altgewohnte Methoden zugusten neuerer und besserer aufzugeben. Es kann deshalb allen Interessenten empfohlen werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Experimentelle und theoretische Grundlagen der Trocknung. Von A. W. Lykow. Übersetzt von E. Petzold. Deutsche Redaktion: E. Rammler, F. Baunack. Lektor: E. Peukert. 480 Seiten mit 212 Abbildungen und 56 Tabellen. (Berlin 1955, Verlag Technik). Preis: geb. DM 28,80.

Seit dem Jahre 1932 ist kein Buch deutscher Sprache über das in starker Entwicklung begriffene Gebiet der Trocknung erschienen (M. Hirsch, „Trocknungstechnik", Verlag Springer, Berlin 1927 und 1932). Das vorliegende Werk von Lykow füllt deshalb eine Lücke aus, die jedoch gleich doppelt geschlossen wurde, denn bereits ein Jahr später erschien der 1. Band der „Trocknungstechnik" von O. Krischer und K. Kröll (Springer-Verlag 1956). Lykow, einer der russischen Experten der Trocknungstechnik, gliedert sein Buch in 12 Hauptabschnitte: Grundlagen der Hygrometrie; Flüssigkeitsverdunstung an freier Oberfläche; Statik des Trocknungsprozesses; Grundgesetz der Feuchtigkeitswanderung in feuchten Gütern; Wärme- und Stoffaustausch bei feuchten Gütern; Technik der experimentellen Untersuchung der Trocknung; Dynamik des Trocknungsprozesses; Schrumpfung des Gutes bei der Trocknung; Kinetik des Trocknungsprozesses; Auswahl der optimalen Trocknungsbedingungen; Infrarottrocknung; Sublimationstrocknung. – Die deutschen Bearbeiter haben sich streng an das Original gehalten, fanden es aber doch für nötig, erklärende Fußnoten einzufügen. Denn das vorliegende Werk ist der Niederschlag der Tätigkeit und der Erfahrungen des Verf. und enthält „stets seine eigene Meinung". Deshalb dürften seine Ausführungen nicht immer ungeteilte Zustimmung finden und „zu breiter Diskussion Anlaß geben". Es ist ein etwas eigenwilliges Buch und beginnt gleich mit der Priorität russischer Forscher auf diesem Gebiete. Dementsprechend enthält die angezogene Literatur neben einigen wenigen deutschen Autoren nur 4 Zitate von Forschern der übrigen Welt. Die deutschen Bearbeiter sahen sich offenbar deshalb veranlaßt, eine umfangreiche Liste deutscher Literaturangaben anzufügen, die jedoch nicht im Zusammenhange mit den Ausführungen des Verf. stehen. Ein unbestreitbarer Vorteil des Buches ist jedoch, daß es viele experimentellen Einzelheiten enthält, und daß es auch auf allgemeine kolloidchemische Probleme der Wasserbindung eingeht. Es kann sowohl dem Fachmann als auch dem Studierenden dieser Fachrichtung empfohlen werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Aufbereitungskunde, Band 1: Allgemeine Aufbereitung. Von W. Gründer-Berlin. VI, 654 Seiten mit 291 Abbildungen und 30 Zahlentafeln (Berlin1954, Verlag Robert Kiepert). Preis: geb. DM 22,40.

Das durch den Krieg verzögerte, durch jugoslawische Dienststellen später erleichterte Erscheinen einer modernen physikalisch-chemischen Aufbereitungskunde wurde durch diesen 1. Bd. eingeleitet, welchen der Herausg. größtenteils selbst schrieb. Ihm sollen Bände über Laboratoriumsmethoden, sowie spezielle Aufbereitung der Erze, Kohle, Steine und Erden, organischer Stoffe folgen. Es soll auch die „Aufbereitungswirtschaft" selbständig, nicht nur vom berg- oder volkswirtschaftlichen Wissen her durchleuchtet werden: Die „Aufbereitungstechnik" erhält eine Stammbaum-Gliederung: Der Zerkleinerung und ihrem Gegenstück „Brikettierung" (Oberflächenvergrößerung bzw. -verkleinerung) folgen oder gehen voran teils die ‚Klassierung" (Trennung nach Korngrößen durch „Siebklassierung", nach Fallgeschwindigkeiten durch „Stromklassierung"), teils die „Sortierung" (Phasentrennung). Deren wichtigste, die nach verschiedenen festen Phasen, füllt fast die Hälfte des Bandes. Hier sind auch z. T. seit Jahrhunderten fortentwickelte, der sonstigen modernen „Verfahrenstechnik" unbekannte Erfahrungen aufgeführt. Dagegen entwickeln sich Trennverfahren fest-flüssig und fest-gasförmig (wie Entwässerung und Staubabscheidung), sowie die erstgenannten Teilgebiete heute in wechselseitiger Anregung mit der allgemeinen Verfahrenstechnik.

Die physikalisch-chemischen Grundlagen sind im Verhältnis zu den technischen Verfahren, Maschinen, Apparaten dort ausführlicher behandelt, wo zusammenfassende Literatur sonst fehlt (magnetische und elektrische Sortierung, von G. Brion, Freiberg/Sa. bearbeitet) oder die Praxis bisher mit theoretisch-labormäßigen „Erklärungen" noch wenig zufrieden ist (Flotations-Sortierung, deren Einflußgrößen sauber getrennt werden). Der ungeschickte Name „polar" für Stoffe mit dipolaren Molekülen hat im Buch leider zu der Mißdeutung verführt, daß „im Gesamtmolekül noch eine Restladung vorhanden" sei. Kolloidphysikalische Probleme des Aneinanderhaftens sind auch beim Brikettieren, ferner beim Feinmahlen, beim Trennen fest-flüssig usw. gegeben. Während (nach Ansicht des Autors) bei diesem die „Technik der Wissenschaft weit vorausgeeilt" ist, sollte (nach Ansicht des Ref.) Beachtung der Kolloidwissenschaft vielleicht bei der Siebklassierung noch Fortschritte ermöglichen, deren Vorteile gegenüber der Stromklassierung für unsortiertes Aufgabengut betont wird. Das Kerngebiet der Sortierung fest-fest, die „Schwerkraftaufbereitung" (Wichtesortierung) hat eine alte Tradition; in ihr spielen die Erfahrungen mit „Schwerflüssigkeiten", mit einem Optimum der Partikelgrößenverteilung in der Suspension für hohe Wichte bei geringer Viskosität eine allgemein interessante Rolle.

Arbeitsgebiet der Aufbereitung ist vor allem das „grobdisperse Gebiet" in Wo. Ostwalds Systematik. Leider begnügt der Autor sich für die Begriffserklärungen nicht mit ihr, wo es sich um disperse Verteilungen von Stoffen verschiedener Aggregatzustände ineinander handelt. Sein Versuch, einer übergeordneten Gruppierung von im Aggregatzustand (!) „homogenen" bzw. „inhomogenen" Stoffmischungen aus verschiedenen (!) Phasen Namen zu geben, führt zu in sich widerspruchsvollen bzw. irreführenden Definitionen wie „einphasige inhomogene Systeme" für Gemische, die mehrere (!) feste oder mehrere (!) flüssige Phasen enthalten (wie z. B. Rohkohle, Fördererz; verwässertes Sondenöl), und „mehrphasige homogene Systeme" für Gemische die u. a. eine „homogene feste Phase" enthalten. Einphasige Systeme sind immer „homogen", wenn auch (z. B. als Einkristall) nicht immer „isotrop" in physikalischen Eigenschaften. Gibbs Phasenbegriff definierte ebensowenig wie obige Natur-Mischungen, z. B. auch nicht Zement, Metallegierungen mit Eutektika oder Ausscheidungsphasen, Kautschuk-Füllstoff-Mischungen; Kühl-Schmier-Emulsionen als „einphasig". „Breiartige Dickschlämme" und „Pasten" sind hochkonzentrierte Suspensionen, und ihr „Dispersionsmittel" ist (wenn sie nicht gerade thixotrop erstarrt sind) die Flüssigkeit, im Gegensatz zu „feinklüftigen Gesteinen", die z. B. flüssiges Hg, H_2O oder Erdöl dispergiert führen. Ergab so die Übertragung „laboratoriumsmäßiger Definitionen" physikalischer Chemie und Kolloidkunde „ins Großtechnische" der „Aufbereiter" gewisse Schwierigkeiten, so verdanken jene doch der Praxis dieser wertvollen Erfahrungen und anderseits Aufgabenstellungen, und es ist dem Autor zu danken, daß er Brücken zwischen Grundlagen-Wissenschaften und seiner technischen Wissenschaft zu schlagen verstand.

J. L. v. Eichborn (Karlsruhe)

The Physical Chemistry of Dyeing (Die physikalische Chemie des Färbevorgangs). Von Th. Vickerstaff. VIII, 514 Seiten mit 137 Abbildungen und 130 Tabellen (Edinburgh und London 1954, Oliver & Boyd, Ltd.). Preis: geb. 42 s.

Ein Buch aus der Hand eines auf dem Gebiet der Färbung so bekannten Autors wie Th. Vickerstaff bedarf eigentlich keiner Empfehlung. Es dürften nur wenige so sehr wie der Verfasser berufen sein, eine „Physikalische Chemie des Färbevorgangs" zu schreiben; Vickerstaff beherrscht nicht nur souverän die heute bekannten Zusammenhänge, sondern ist gleichzeitig Forscher und Urheber origineller neuer Auffassungen, die weitgehend auf eigenen experimentellen Untersuchungen beruhen. Man spürt in allen Abschnitten des Buches etwas von dem ersten Satz der Einleitung des Verfassers, in dem er ausspricht, daß dieses Buch seine Entstehung der Begeisterung darüber verdankt, daß es gelang, eine einheitliche Theorie der Färbung aufzustellen. Demgemäß war das Augenmerk des Verfassers mehr auf die Darstellung der wesentlichen Gesichtspunkte als auf erschöpfende Wiedergabe der Literatur gerichtet. Nichtsdestoweniger sind gerade diejenigen Fragen, bei denen verschiedene Theorien zu widersprechenden Schlußfolgerungen kommen, wie diejenige, ob die Acetatfaser als ein festes Lösungsmittel für gewisse Farbstoffe angesehen werden darf, besonders gründlich und ausführlich behandelt. Als einen wesentlichen und fast immer als solchen nachweisbaren Teilvorgang der Färbung sieht der Verfasser die Adsorption des Farbstoffs an, wobei er aber nicht so sehr an eine Bindung des Farbstoffmoleküls an eine mehr oder weniger undefinierte innere Oberfläche als vielmehr an die Bindung bestimmter Gruppen des Farbstoffmoleküls an bestimmte aktive Stellen des Substratmoleküls denkt, wobei insbesondere auch die Geometrie der Partner eine Rolle spielt. Besonders hervorzuheben ist die Klar-

heit der Darstellung; sie ist darin begründet, daß auch schwierigere, z. B. thermodynamiche Zusammenhänge lückenlos abgeleitet und erläutert werden, ohne in ermüdende Breite zu verfallen.

Die vorliegende zweite Auflage ist schon nahezu vergriffen, und eine dritte wird bereits vorbereitet. Auch eine deutsche Übersetzung (von dem bekannten Dr. B. Kramer/Leverkusen) wird demnächst im Verlag Berliner Union erscheinen; sie wird der dritten englischen Auflage entsprechen und den speziellen Fragestellungen des deutschen Lesers in besonderer Weise Rechnung tragen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Le Corps Solide (Der feste Körper). Von G. Darmois-Paris. I. 234 Seiten mit 105 Abbildungen und 20 Tabellen (Paris 1955, Presses Universitaires de France). Preis: kart. ffr 1200,—.

Die Verfasserin hat sich in ihrem Buch eine Aufgabe gestellt, die im folgenden Satz des Vorworts zusammengefaßt ist: Il semble donc, qu'un livre sur les solides, de difficulté moyenne, doive être utile. Man kann der Verfasserin bescheinigen, daß es ihr gelungen ist, diese Aufgabe zu erfüllen, nämlich auf knappem Raum eine sowohl klare wie exakte Darstellung der Probleme des festen Körpers zu geben, d. h. die Eigentümlichkeiten des festen Aggregatzustandes so zu beschreiben, wie sie sich aus der Sicht der modernen Theorien ergeben. Besonders ausführlich behandelt werden die Phänomene der Streuung des sichtbaren Lichts, der Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstrahlung, d. h. der zur Strukturaufklärung besonders geeigneten Erscheinungen, besonders besprochen wird auch der metallische Zustand. Erfreulich ist, daß auch die Probleme der makromolekularen festen Stoffe einbezogen werden einschließlich der Besprechung des Übergangs vom festen in den flüssigen Zustand und des Problems der Einfriertemperatur. Was das Buch auszeichnet, ist, daß es trotz der exakten Darstellung des heutigen Wissensstandes die Zusammenhänge in einer anregenden Form bietet.

Es werden zwar in mehreren Tabellen Beispiele behandelt, die Gruppen des periodischen Systems oder homologe organische Verbindungen umfassen, jedoch geht es dabei nicht in erster Linie um die Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur bzw. chemischer Ähnlichkeit und physikalischem Verhalten sondern um die grundsätzlichen physikalischen Erkenntnisse, so daß das Buch wohl mehr für den Physiker und Physikochemiker bestimmt ist; gleichwohl ist es auch für den theoretisch orientierten Chemiker interessant und nützlich und kann auf jeden Fall warm empfohlen werden.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Phase Diagrams for Ceramists (Phasendiagramme für Keramiker). Von E. M. Levin, H. F. McMurdie und F.P. Hall-Columbus, Ohio. 286 Seiten mit 811 Diagrammen (Columbus 1956, The American Ceramic Society). Preis: geb. $ 10.—.

Das vor 23 Jahren von F. P. Hall und H. Insley begonnene und schon mehrfach herausgebrachte Werk ist nun in neuester Fassung auf einen Stand gebracht worden, der allen Anforderungen der technischen und wissenschaftlichen Silikatchemie genügt, ja vielleicht sogar darüber hinausgeht. Das Buch enthält 811 Diagramme von Ein-, Zwei- und Mehrstoffsystemen zumeist oxydischer Art, aber auch eine erhebliche Anzahl solcher mit flüchtigen Phasen (Hydrate, Karbonate, Sulfide, Sulfate, Nitrate, Halogenide usw.). Infolge dieser Vielseitigkeit entfällt auch der Zwang, Diagramme in großen Handbüchern nachschlagen oder in der Originalliteratur aufsuchen zu müssen, die dem Interessenten oftmals nicht sofort zur Verfügung stehen. Man hat hier schön geordnet fast alles beisammen. Nicht aufgenommen sind leider die Systeme der Carbide, Silicide, Boride. In einer Art Einleitung geben Verff. eine in alphabetischer Reihenfolge gehaltene Erklärung von Fachausdrücken, eine kurze Erläuterung der Phasenregel und eine Anleitung zum Lesen und Auswerten von Phasendiagrammen, die kurz und knapp alles Wesentliche sagt. Die Diagramme selbst sind ohne Kommentar wiedergegeben, jedoch mit Literaturangabe. Oftmals finden sich voneinander abweichende Diagramme der gleichen Art von verschiedenen Autoren. Der Index bringt ein ausführliches Autoren- und Systemregister. Die Ausstattung des Buches ist ausgezeichnet, die Diagramme sind genügend groß und übersichtlich angeordnet. Das Buch verdient nicht nur Verbreitung unter den Keramikern, wie sein Titel besagt, sondern unter allen Wissenschaftlern und Praktikern der Silikatchemie allgemein. Darüberhinaus gehört es in jede anorganisch-chemische Bibliothek.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Les Aérosols (Die Aerosole). Von A. P. Avy-Paris. X, 294 Seiten mit 129 Abbildungen (Paris 1956. Editeur Dunod). Ohne Preisangabe.

A. P. Avy, der im Vorwort als der bedeutendste Vertreter Frankreichs auf dem Gebiet der Staubforschung vorgestellt wird und der auch bei uns durch seine Veröffentlichungen in der Schriftenreihe „Staub" bekannt ist, hat es unternommen, eine Monographie über das Gesamtgebiet der Stäube und Aerosole zu verfassen. Das Werk enthält zwei Teilabschnitte, wovon der erste die Physik der Aerosole behandelt, während der zweite den Leser mit den für die Praxis wichtigen Anwendungsgebieten der Aerosole vertraut macht. Bei der Auswahl des Stoffes ist der Verfasser sehr gründlich vorgegangen, und es ist ihm gelungen, in knapper und gut gegliederter Darstellung die heute bereits sehr zahlreichen und umfänglichen Ergebnisse der Aerosolforschung ohne wesentliche Lücken zu behandeln. Den ersten Abschnitt des Buches teilt der Verfasser in zwei Kapitel auf, deren erstes sich mit der Physik des einzelnen Aerosolteilchens befaßt (Brownsche Bewegung, Diffusion, Dichte der Teilchen, elektrische Ladung, Dampfdruckerhöhung über gekrümmten Oberflächen, Verdampfung, Wirkung von Licht- und Wärmestrahlung u. a.). Im zweiten Kapitel betrachtet er dagegen das Verhalten einer Partikelwolke als Ganzes unter eingehender Berücksichtigung der Koagulation.

Der zweite Abschnitt des Buches, aus der Praxis für die Praxis geschrieben, stellt das heute so bedeutungsvolle Problem der Silikose, ihre Entstehung und die Möglichkeiten einer wirksamen Bekämpfung an den Anfang. Doch auch auf andere Fragen der Gewerbehygiene, auf die verschiedenen Methoden zur Messung technischer Stäube und ihre Filterung geht der Verfasser ein. Er weist auf die Anwendung von Aerosolen zu therapeutischen Zwecken und zur Schädlingsbekämpfung hin und läßt schließlich auch nicht die Verwendungsmöglichkeiten der Aerosole im militärischen Bereich aus. Das Schlußkapitel ist einer Besprechung der Entstehung und Verhütung von Staubexplosionen gewidmet.

Alles zusammengenommen darf der Versuch, das Gesamtgebiet der Theorie und Praxis der Aerosolforschung in einem Buch von 290 Seiten zu behandeln und zugleich einen sehr großen Leserkreis anzusprechen, als geglückt bezeichnet werden, wenn man sich auch manchmal gewünscht hätte, daß das eine oder andere Problem etwas eingehender behandelt worden wäre, zumindest sollten die Literaturhinweise etwas zahlreicher sein.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Handbuch der Staubtechnik, Band 1: Grundlagen. Von H. Meldau-Berlin. 2. Auflage. 345 Seiten mit 161 Abbildungen (Düsseldorf 1956, VDI-Verlag). Preis: geb. DM 28,50. (Mitglieder des VDI erhalten 20% Nachlaß.)

Das Handbuch, dessen erster Band in zweiter Auflage (1. Auflage 1952) jetzt vorliegt, ist aus einem im Jahre 1926 vom Verf. geschriebenen Buch „Der Industriestaub" entstanden. Die jetzige Überarbeitung ist ein Buch, das die Kolloidchemie aufs Äußerste interessiert; denn einmal gibt es keine gleichwertige Zusammenfassung dieses sowohl die Wissenschaft als auch die Technik berührenden Gebietes, zum andern Male gehen die Lehrbücher der Kolloidchemie meist nur kurz auf die physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten der Aerosole oder Aerogele ein und vernachlässigen ihre technischen und sonstigen Eigenschaften. Es ist deshalb ein unbestreitbares Verdienst des Verfassers, wenn er die 4 Hauptabschnitte des Buches: 1. Staub (Definitionen, Staubarten, Staubwirkungen, z. B. Staublunge und Silikose), 2. Wesentliche Eigenschaften von Stäuben, 3. Staubexplosionen und Staubfeuerungen, 4. Staubmeßverfahren, bis in weite Einzelheiten ausführt. Die ungeheure Belesenheit des Verf. hat mit bemerkenswerter Gründlichkeit alles zusammengetragen, was man über die Eigenschaften von kosmischen und irdischen, anorganischen und organischen, natürlichen und künstlichen Stäuben weiß. Die 55 Bildtafeln enthalten teils ausgezeichnete mikrophotographische und elektronenmikroskopische Bilder, teils instruktive schematische Zeichnungen und Kurven. Das Literaturverzeichnis umfaßt 750 Quellenangaben und außerdem eine Konkordanz von Aufsätzen aus der Zeitschriftenreihe „Staub" (VDI-Verlag) zu den einzelnen Abschnitten. Die Ausstattung des Buches ist hervorragend. Nahezu alle Zweige der Technik können von diesem Buch profitieren; denn Stäube, erwünschte und unerwünschte, gibt es überall. Das Buch verdient allgemeine Beachtung. E. Gruner (Mettlach/Saar)

Les Protéines (Die Proteine). Von Dr. Marianne Lévy-Paris. (Collection „Que sais-je?", Band 679.) 110 Seiten mit 14 Abbildungen und 15 Tabellen (Paris 1955, Presses Universitaires de France). Preis: kart. ffr 156,—.

In der vorliegenden Broschüre aus der Reihe „Que sais-je?", die nach Ziel und Aufmachung etwa den in Deutschland weitverbreiteten „Kosmos-Bändchen" entspricht, wird eine allgemeinverständliche Übersicht über den heutigen Stand der Proteinforschung gegeben. Die einzelnen Abschnitte behandeln: die chemischen, physikalisch-chemischen und biologischen Eigenschaften der Eiweißkörper, wie Einteilung, Größe, Form, Konfiguration, chemischer Aufbau, Spezifität usw., ferner wird auch kurz auf die bisherigen Erkenntnisse über den Mechanismus der Biosynthese der Proteine eingegangen.

Zweifellos ist es der Autorin gelungen, das so umfassende und komplizierte Wissensgebiet der Proteinforschung durch die populäre – wissenschaftlich aber durchaus exakte – Form der Darstellung so aufzuschlüsseln, daß es auch einem größeren Leserkreis ohne spezielle fachliche Vorbildung nähergebracht werden kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Das Weltbild der Naturwissenschaft. Von R. Lotze † und H. Sihler-Göppingen. XI, 468 Seiten mit 160 Abbildungen (Stuttgart 1954, J. B. Metzlersche Verlagsbuchhandlung). Preis: geb. DM 34,50.

Eine Gesamtdarstellung des heutigen Standes der Naturwissenschaft muß zwangsläufig einem bestimmten Schema folgen: Dem „Stufenbau der Welt". Sie muß ausgehen von der Welt des Unbelebten, muß deren Mikro- und Makro-Einheiten (Atome, Erde, Weltall) beschreiben, ihr physikalisches und chemisches Verhalten schildern und kann dann erst zur Besprechung der organischen Welt, zu Fragen der Biologie und der Lebenserscheinungen und schließlich zur Stellung des Menschen in der Natur übergehen. Dieser Anordnung folgt auch das vorliegende Werk ebenso wie sein Vorgänger im gleichen Thema, B. Bavink mit seinem Buch „Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaften" (9. Aufl. Zürich 1949). Es sei jedem naturwissenschaftlich Interessierten empfohlen, beide Bücher kapitelweise vergleichend zu lesen. Tut man das, so bekommt man einen nahezu vollständigen Überblick über das Geschehen in der Welt; denn beide Werke ergänzen sich auf das Vollkommenste. Während Lotze-Sihler knapp und gestrafft sich auf die Wiedergabe von Tatsachen beschränken, geht Bavink oft und breit in eine naturphilosophische Interpretation mit eigener Meinungsäußerung ein und berührt sogar Probleme der Metaphysik. Lotze-Sihler geben in der Hauptsache ein Weltbild, Bavink gleichzeitig eine Weltanschauung. Es ist klar, daß dadurch das Buch von Lotze-Sihler an Übersichtlichkeit, Präzision und Klarheit gewinnt; denn eine weltanschauliche Interpretation ist immer eine heikle Sache. Trotzdem hat man das Gefühl, das dem Buch von Lotze-Sihler etwas fehlt. Es weicht der Entscheidung in kritischen Problemen aus. So ist z. B. das Energieproblem der Lebensvorgänge nur sehr fragmentarisch behandelt, und der Begriff der Entropie, dem andere Forscher eigene Werke widmen, fehlt vollständig. – Verf. berichten in klarer, einfacher Sprache. Es ist ein ausgezeichnetes Werk, dem eine sehr weitgehende Verbreitung zu wünschen ist. Es ist so recht geeignet, dem Spezialistentum der Naturwissenschaftler den nötigen Ausgleich zu geben, und das ist dringend notwendig.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Kramers, H. A.-Leiden: **Quantum Mechanics** (Series in Physics) XVI, 496 Seiten mit einigen Abbildungen (Amsterdam 1957, North-Holland Publishing Co.). Preis: geb. hfl. 45.—.

Prigogine, I.-Brüssel: **The Molecular Theory of Solutions** (Series in Physics) XX, 448 Seiten mit zahlr. Abbildungen (Amsterdam 1957, North-Holland Publishing Co.). Preis: geb. hfl. 48.—.

Reed, Ch. E.-Waterford, N. Y.: **The Industrial Chemistry, Properties, and Application of Silicones** (Edgar Marburg Lecture 1956) IV, 47 Seiten mit 56 Abbildungen (Philadelphia 1957, American Society for Testing Materials). Preis: brosch. $ 1.50.

Schrifttum über Veröffentlichungen auf dem Gebiete der Ultrafiltration. 72 Seiten (Göttingen 1957, Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke AG & Co.). Schutzgebühr: DM 1,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Gorke, K. und E. Jenckel (Technische Hochschule Aachen). **Zur Kalorimetrie der Hochpolymeren. I. Bestimmung von integralen Verdünnungswärmen über den gesamten Konzentrationsbereich.** (Z. Elektrochem. **60**, 573–579, 1956.)

Zur Bestimmung von Verdünnungswärmen Hochpolymerer in organischen Lösungsmitteln wird ein registrierendes, adiabatisches Differenzkalorimeter beschrieben. Die erreichte Empfindlichkeit beträgt 0,02 cal, wenn diese Wärmemenge innerhalb 2 min entwickelt wird. Die Temperaturmessung (10^{-6}–10^{-5} Grad) erfolgt mit einer Thermosäule (1000 Elemente) mit nachgeschaltetem Photozellenkompensator. Durch thermische Verzögerung werden die Registrierkurven unabhängig von der Meß- oder Eichzeit (bis zu 2 min), so daß die Auswertung ohne Wärmeausgleichsrechnung möglich ist.

II. Die integralen Verdünnungswärmen der Lösungen des Polystyrols mit Äthylbenzol, Toluol, Chlorbenzol und Cyclohexan. (Z. Elektrochem. **60**, 579–587, 1956.)

Die Verteilung der Lösungswärme hochpolymerer Mischungen im Glaszustand in echte Lösungswärme und Einfrierwärme wird untersucht. Die Ergebnisse der Messungen (mit Hilfe des in Teil I beschriebenen Kalorimeters) der oben angeführten Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration werden mitgeteilt. Bei Äthylbenzol und Chlorbenzol tritt der Wärmeeffekt praktisch nur als Einfrierwärme auf (beim reinen Polystyrol 850 cal/Grundmol), während bei den anderen Lösungsmitteln konzentrationsabhängige echte Lösungswärmen festgestellt wurden.

Ad. Engelter (Marburg)

Timasheff, S. N., H. M. Dintzis, J. G. Kirkwood und B. D. Coleman (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Lichtstreuungsuntersuchung der Ladungsschwankungen in isoionischen Lösungen von Serum-Albumin.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 782–791, 1957).

An Lösungen von Rinderserumalbumin (RSA), Rinderserummercaptalbumin (RMA) und Serumalbumin vom Menschen (SA) wurden Lichtstreuungsmessungen im isoelektrischen Gebiete durchgeführt. Sämtliche 3 Proteine wurden deionisiert durch Durchlaufen einer Ionenaustauschersäule. Für den Fall der salzfreien wäßrigen Lösungen wurde festgestellt, daß die Funktion $H(C_2/\Delta\tau)$ fast linear proportional der Quadratwurzel der Proteinkonzentration ist, wie durch die Theorie von Kirkwood und Shumaker vorausgesagt wird. Für die schwankende Ladung wurden 3,58, 3,51 und 3,98 Protoneneinheiten für RSA, bzw. RMA und SA gefunden. Diese Werte stimmen gut mit solchen überein, die man auf anderem Wege bestimmte. Der Beitrag der fortschreitenden Ionisation der 3 Proteine im isoionischen Zustande zur Ableitung des überschüssigen chemischen Potentials des einzelnen Proteins nach seiner Konzentration zeigt, daß der Effekt unter den angewandten experimentellen Bedingungen gering ist. Es ist jedoch möglich, daß die Lichtstreuungsfunktion in Abwesenheit von Salz bei geringen Proteinkonzentrationen ein Maximum durchläuft.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Faure, F. (Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux, Frankreich). **Neue Untersuchungen über die Wirkung von Ninhydrin auf die Proteine des Serums. Elektrophoretische Untersuchungen.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **38**, 1173–1183, 1956.)

Wie an den Seren von Pferd und Kaninchen gezeigt werden konnte, wirkt Ninhydrin auf die Albumine und die beweglichsten Globuline ein, indem es die NH_2-Gruppen beseitigt und ihre elektrophoretische Beweglichkeit erhöht. Auf die Globuline übt es eine komplexere Wirkung aus. Die γ-Globuline des Kaninchens sind beispielsweise empfindlicher gegen Ausfällung und weniger empfindlich gegen Strukturänderungen, während bei den γ-Globulinen des Pferdes die Verhältnisse umgekehrt liegen. Hierdurch wird auch der entgegengesetzte Einfluß verständlich, den Ninhydrin auf die Immunsera von Kaninchen und Pferd ausübt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Steiner, R. F. und C. Kitzinger (Nav. Med. Res. Inst., Natl. Nav. Med. Center, Bethesda, Md., USA). **Kalorimetrische Bestimmung der Wärmetönung einer Antigen-Antikörper-Reaktion.** (J. Biol. Chem. **222**, 271–284, 1956.)

Die bei der Kombination von menschlichem Serumalbumin mit Kaninchen-Antikörper auftretende Reaktionswärme wurde kalorimetrisch bestimmt. Zwei verschiedene Kontrollen wurden zur Ausschaltung von Fehlerquellen eingesetzt, die sich aus der unspezifischen Mischungswärme ergeben konnten. Die Reaktion ist exotherm, und man erhielt einen Wert von $\Delta H = -3{,}5 \pm 0{,}3$ kcal pro Bindung unter der Voraussetzung, daß sämtliche Antikörper bivalent seien. Zieht man bekannte Werte aus Bestimmungen der freien Energie heran, so liefert dieser Enthalpiewert eine positive Wechselwirkungsentropie.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Neunhoeffer, O. und B. Kabot (Chem. Inst. d. Humboldt-Univ. Berlin). **Osmotisch nicht wirksame Kaliumionen in Gegenwart von Humanalbumin.** (Naturwiss. **44**, 261, 1957.)

In empfindlicher Beckmann-Apparatur ergibt KCl zum Unterschied von NaCl den erwähnten Effekt; Pferdeserum zeigte diese spezifische Wirkung nicht. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Labeyrie, F. und S. De Mende (Laboratoire de Biologie physicochimique de la Faculté des Sciences, Institut de Biologie physicochimique, Centre de l'Electrophorèse du Centre National de la Recherche Scientifique). **Proteolyse von β-Lactoglobulin durch Trypsin. II. Untersuchung der Hydrolysate durch Ultrazentrifuge und Papierelektrophorese.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **38**, 1287 bis 1300, 1956.)

Bei der Untersuchung der Hydrolysate des β-Lactoglobulins nach Einwirkung von Trypsin mittels Ultrazentrifuge und Papierelektrophorese wurde festgestellt, daß das Proteinsubstrat in kontinuierlicher Weise angreift, bis etwa 80% der totalen Hydrolyse erreicht sind. Das Proteinsubstrat verhält sich also wie ein homogenes Substrat und erleidet während dieser Periode keine merkliche progressive Veränderung. Die gemessene Geschwindigkeit der Einwirkung auf das β-Lactoglobulin ist proportional der Geschwindigkeit, mit der die Peptidbindungen zerstört werden; der Proportionalitätsfaktor gibt die Zahl der zerstörten Peptidbindungen pro hydrolysiertes β-Lactoglobulinmolekül an, nämlich 20 ± 2.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wagner, H. und I. Köhler (Inst. f. pharmazeut. Arzneimittellehre d. Univ. München). **Zur Papierchromatographie von Rheïn.** (Naturwiss. **44**, 260–261, 1957.)

Aus einer bei kurzer Säurehydrolyse zweier *Rheum*-Glykoside dargestellten Substanz mit R_f 0,44 wird mittels einstündiger Hydrolyse mit 10% HCl ein neues Spaltprodukt von R_f 0,85 erhalten, welches sich nach einstündigem Erhitzen in Lauge wieder fast ganz zur Ausgangssubstanz zusammenlagert. Ähnliche Versuche sind mit Sennidin ausgeführt worden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Benesch, R. E. und R. Benesch (The Marine Biolog. Lab. Woods Hole, Mass., USA). **Elektrolytische Reduktion von Mercaptiden. Eine neue Methode zur Isolation von SH-haltigen Aminosäuren und Peptiden.** (Biochim., Biophys. Acta **23**, 658–659, 1957.)

Die klassische Methode zur Isolierung SH-haltiger Peptide über Metallmercaptide und folgende Zersetzung mit H_2S weist zahlreiche Nachteile auf, von denen die elektrolytische Methode frei ist. Mercaptide der Form RSHgSR werden an einer Quecksilberkathode in die entsprechenden freien Thiole überführt. Man erhält konzentrierte salzfreie Lösungen. Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Methode, u. a. die Isolierung SH-haltiger Proteine, sollen später beschrieben werden.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Ménaché, R. (Lab. Clinique de l'Hôpital Scharon Pétah-Tikca, Israel). **Über kolloid-elektrische Gleichgewichtszustände im menschlichen Blut.** (Bull. soc. chim. biol. **39**, 209–220, 1957.)

Die Ladungsverhältnisse der Serum-Globuline und der Leukozyten aus peripherem menschlichem Blut werden im Normalzustand und unter pathologischen Bedingungen vergleichend untersucht. Daraus wird auf die Existenz von kolloid-elektrischen Gewichtszuständen zwischen den beiden Blutbestandteilen geschlossen. Die vom Gleichgewicht abweichenden Zustände sind für schwere akute Krankheitsprozesse und bösartige allgemeine Vorgänge kennzeichnend. Es bestehen 2 Hypothesen über den Ursprung der γ- und α-Globuline: Im Gleichgewichtszustand: Entstehung durch Lymphozytolyse (γ-Globuline) bzw. Neutrogranulozytolyse (α-Globuline); in vom Gleichgewicht abweichenden Zuständen: Antigen-Ursprung.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Petry, G. (Anat. Inst. Univ. Marburg). **Bemerkungen zur Versilberung nach Gomori.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 237–238, 1957.)

Tabelle der Dauer der einzelnen Arbeitsgänge für 4 Schnittdicken und die Verarbeitung von Häutchen. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Steiner, M. und E. Maas (Pharmakognost. Inst. d. Univ. Bonn). **Nachweis und Trennung von Zuckeralkoholen in Pflanzenpreßsäften.** (Naturwiss. **44**, 90–91, 1957.)

Die quantitative Abtrennung der Zucker ist mit Triphenyltetrazoliumchlorid am Preßsaft zu erreichen. Die Zuckeralkohole der homologen Reihe werden nach ihrem von Tetriten zu Heptiten abnehmenden R_f-Werten getrennt, stereoisomere Zuckeralkohole papierelektrophoretisch über Boratkomplexe mittels 270 V Elektrodenspannung. Dabei nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit der Stereoisomeren ab in der Reihe: Dulcit > Mannit > Sorbit, Arabit > Adonit. Statt Preßsäfte eignen sich auch wäßrige Extrakte des Pflanzenmaterials.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ševčík, V. und M. Podojil (Biol. Inst. d. Tschecho-slowak. Akad. d. Wiss., Praha 6, Na cvičišti 2). **Orientierende Bestimmung des Ionencharakters der Antibiotika mit Hilfe von Plattentesten.** (Naturwiss. **44**, 93, 1957.)

Zur beschleunigten Identifizierung unbekannter oder zum Suchen nach neuen Antibiotika dient der hier beschriebene Test durch Kombination der Kationenaustauscher im Na-Zyklus oder Anionenaustauscher im Cl-Zyklus mit Glasplatten, welchen auf einer Agargrundlage Actinomycetenkulturen eingesetzt wurden; die Beurteilung erfolgt nach Inkubieren der Platten über Nacht. Vgl. über das Permeieren der Antibiotika durch Dialysiermembranen Versuche von Ševčík und A. Vrtišková, ebendort S. 123. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Laskowski, M., jr., T. H. Donnelly, B. A. van Tijn und H. A. Scheraga (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Die proteolytische Wirkung von Thrombin auf Fibrinogen.** (J. Biol. Chem. **222**, 815–821, 1956.)

Mit Hilfe eines analytischen Verfahrens, das sich dadurch auszeichnet, daß es Ultramikro-Kjeldahl-Bestimmungen von Stickstoff in Lösungsmitteln gestattet, die NaBr enthalten, konnte gezeigt werden, daß Lorands Fibrinopeptid unter solchen Bedingungen durch die Einwirkung von Thrombin aus Fibrinogen freigesetzt wird, bei denen die darauffolgende Polymerisation der Fibrinmonomeren ausgeschaltet ist. Der für diesen Zweck geeignete Inhibitor ist eine 1-molare Lösung von NaBr bei $p_H = 5{,}3$. Die Funktion des proteolytischen Schrittes bei der Fibrinogen-Fibrin-Umwandlung scheint in der Freisetzung von solchen Gruppen des Fibrinmonomeren zu bestehen, die für die darauffolgende Polymerisation durch Wasserstoffbindung zu solchen polymeren Zwischenkörpern notwendig sind, die letzten Endes den „Fibrin-Pfropfen" bilden. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Barrington, L. F. und L. M. Kozloff (Dept. of Biochem., Univ. of Chicago, Chicago, Ill., USA). **Einwirkung von Bakteriophagen auf isolierte Wirts-Zellwände.** (J. Biol. Chem. **223**, 615–627, 1956.)

Mit Isotopen markierte Zellwände von Escherichia coli wurden nach verschiedenen Verfahren hergestellt. Durch Wechselwirkung mit einer Reihe von Bakteriophagen wurden Stickstoff- und Phosphorverbindungen aus den Zellwänden in eine nicht-sedimentierbare Form überführt. Der Proteinanteil der Phage T_2r^+ erwies sich ebenso aktiv wie der intakte Virus. War die Zahl der angreifenden Zellen gering (bis zu 15 Phagen pro Zellwand), so war die Menge der zerstörten Substanz der Phagenanzahl proportional. Jeder Virus setzte dabei zwischen 5 und 9×10^{-14} mg Stickstoff in Freiheit, während insgesamt durch Phagen nicht mehr als 15% des Gesamtstickstoffes der Zellwand angegriffen werden konnten. Die zerstörte Substanz besteht aus einer Reihe von Komponenten.

Das Entfernen von Stickstoff aus der Zellwand tritt bei 37° in Gegenwart von 0,16-m NaCl innerhalb von 2–3 min ein. Bei 4° oder wenn die NaCl-Konzentration nur 0,0003-molar war, wurde kein Stickstoff frei. Eine Vorbehandlung der Zellwände mit Phenol oder Wärme verhindert nicht die Adsorption von Phagen oder den anschließenden Austritt von Stickstoff aus den Zellwänden. Man nimmt an, daß ein Enzym im Phagenschwanz die Zellwand in der Weise modifiziert, daß die Virus-DNS in die Zelle eindringen kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gerlich, N. (Außenstelle Bielefeld d. Ges. z. Krebsbekämpfung Düsseldorf). **Über die Permeation schwer wasserlöslicher Alkyleniminobenzochinone.** (Naturwiss. **44**, 282, 1957.)

Der Durchtritt von 2,5-Di-n-propoxy-3,6-bis-äthylenimino-benzochinon in 1%iger Lösung von Polyglykolderivaten durch Zellophanmembranen wird in wäßriger Phase spektralphotometrisch bestimmt und die Abhängigkeit der Permeation vom Lösungsvermittler gezeigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Pfeil, E. und A. Niemann (Biol. Bundesanst. f. Land- u. Forstwirtsch., Inst. f. Biochemie, Hann.-Münden). **Gesteigerte Anreicherung eines proteolytischen Fermentes aus Kartoffeln durch Verwendung blattrollkranker Knollen.** (Naturwiss. **44**, 307–308, 1957.)

Die Papierelektrophorese der durch mehrmalige fraktionierte $(NH_4)_2SO_4$-Fällung aufgetrennten Eiweißkörper ergibt in sämtlichen Konzentrationsstufen auffällige Unterschiede zwischen den Fraktionen aus gesunden und blattrollvirusinfizierten Knollen. Mittels Grassmanns präparativer V-Elektrophorese gelingt eine beträchtliche Anreicherung aus kranken Knollen und das Abfangen elektrophoretisch einheitlicher Proteine.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kratochvic, C. H. und H. F. Deutsch (Dept. of Physiol. Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Ein kristallines Makroglobulin aus dem menschlichen Serum.** (J. Biol. Chem. **222**, 31–51, 1956.)

In der Ultrazentrifuge und mittels Elektrophorese gelang die Trennung einer Reihe von hyperglobulinartigen Komponenten des menschlichen Serums, die durch ihre physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheidbar sind. Die Kaninchenantikörper zu jeder dieser Fraktionen können in gleicher Weise mit den normalen Globulinkomponenten des Serums reagieren, was ihre immunchemische Identität beweist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gersch, M. und H. Unger (Zool. Inst. d. Univ. Jena). **Nachweis von Neurohormonen aus dem Nervensystem von Dixippus morosus mit Hilfe papierchromatographischer Trennung.** (Naturwiss. **44**, 117, 1957.)

Nachweis von drei Hormonen, von denen eines außer durch spezifische R_f-Werte je nach dem Lösungsmittel auch durch Fluoreszenz nach Entwickeln bestimmt ist und wohl dem Hormon der chromatropen Substanz entspricht, während ein weiteres Hormon den Farbwechsel steuert und das letzte Acetylcholin darstellt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Melczer, N. und J. Kiss (Univ.-Klinik f. Haut- u. Geschlechtskrankh., Pécs, Ungarn). **Die Wanderung der weißen Blutkörperchen und die Chemotaxis.** (Naturwiss. **44**, 237–238, 1957.)

Nach den Versuchen ist bei der Leukotaxis die Wanderung der Leukozyten im Gewebe die Folge einer Permeabilitätsänderung. Die erforderliche Energie liefert ein Ionenaustausch, wobei ein infolge Änderung der Ionenkonzentration auftretender Strom die negativ geladenen Leukozyten nach Art einer Elektrophorese zur Anode treibt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Chattoraj, D. K., K. C. Roy und M. L. De (Inst. of Nuclear Physics, Calcutta Univ., Calcutta, Indien). **Elektronenmikroskopische Untersuchung einiger anorganischer Kolloide.** (Naturwiss. **44**, 113, 1957.)

Nach Bruyn und Troelstra (Kolloid-Z. **84**, 192, 1938) dargestelltes AgI-Sol weist bei $^{5000}/_{1}$-facher Vergrößerung kugelige Teilchen zwischen 63 und 43 mμ auf, ThO_2-Sole Teilchen zwischen 10 und 19 (Durchschnitt: 13) mμ, während die Teilchen von Sb_2S_3-Sol bei $^{8000}/_{1}$-facher Vergrößerung zwischen 10 und 16 (Durchschnitt: 13) mμ variieren.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nukleinsäuren, Kautschuk)

Aoki, K. und Y. Suzuki (Chem. Lab., Nagoya City Univ., Nagoya, Japan). **Wechselwirkung zwischen oberflächenaktiven Substanzen und Proteinen. IV. Wechselwirkungsenergie zwischen Natriumdodecylsulfat und Ovalbumin.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 53–56, 1957.)

Die bei der Mischung von Lösungen mit Natriumdodecylsulfat und mit Ovalbumin auftretende Temperaturänderung wurde bei einem p_H-Wert von 6,8 und 25° C gemessen. Die daraus berechneten Werte für die Wechselwirkungsenergie sind von gleicher Größenordnung wie die von Goddard und Pethica (J. Chem. Soc. **1951**, 2659) für das System Rinderserumalbumin-Natriumdodecylsulfat ermittelten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yang, J. T. und P. Doty (Gibbs Lab., Dept. of Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Die Dispersion der optischen Drehung von Polypeptiden und Proteinen in Beziehung zur Konfiguration.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 761–775, 1957.)

Die Dispersion der optischen Drehung von Poly-γ-benzyl-L-Glutaminat wurde in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln bestimmt. Erneut wurde bestätigt, daß diese dann einfach ist, wenn ein statistischer Knäuel vorliegt, dagegen komplex im Falle von Helixstruktur. Die Anwendung der Moffitt-Gleichung auf die Dispersionsdaten der Helixstruktur ergibt, daß diese nur in einem Windungssinne auftreten kann, der wahrscheinlich rechts ist. Dispersionsmessungen an sieben Proteinen in wäßriger Lösung zeigten, daß 1. die Dispersion einfach ist, 2. die Dispersionskonstante λ_c etwa 220 mμ für denaturierte oder nichtglobuläre Proteine beträgt und bei nativen zwischen 230 und 270 mμ liegt, und 3. $[\alpha]D$ bei nativen Proteinen Werte zwischen —30° und —70° annehmen kann, während nach der Denaturierung das Intervall 20° bis 60° beträgt. Das Drehungsverhalten der beiden in Polypeptiden vorliegenden Konfigurationen (α-Helix und statistischer Knäuel) genügt, um diese 3 Eigenschaften von Proteinen zu erklären, da hypothetische Mischungen aus beiden Formen im Bereiche von 0–40% einfache Dispersion zeigen und fortschreitende Zunahme der λ_c-Werte von 220–268 mμ, wobei $[\alpha]D$ um etwa 40° steigt. Auf dieser Grundlage wurde ermittelt, daß der Anteil der in der Helix-Konfiguration vorliegenden Reste bei Proteinen in Lösung stark schwankt (so z. B. beträgt er 15% für Ribonuklease und 40% bei Ovalbumin). Auf Grund der Daten scheint die α-Helix den einzigen Strukturzug zu bilden, der eine Verschiebung der optischen Drehung bewirkt. Dispersionsmessungen an Proteinen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln zeigen, daß der Helixanteil reversibel verändert werden kann, und zwar in viel stärkerem Umfange als in den wäßrigen Lösungen. Dies konnte an den Beispielen von Seidenfibroin, der B-Kette des Insulins, ferner den nativen und denaturierten Formen von Ribonuklease und Rinderserumalbumin demonstriert werden. Da in den beiden letzteren Fällen weder die Gegenwart noch die Abwesenheit von Cystinbrücken wesentlichen Einfluß ausübte, scheinen besondere Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten zu genügen, um den vollständigen Aufbau der Helixstruktur in Proteinen zu verhindern, zumindest, wenn diese sich in Lösung befinden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Voudras, M. und M. Schubert (Study Group on Rheumatic Diseases in the Depts. of Chem. and Med., New York Univ. Coll. of Med., New York, N. Y., USA). **Die Außensphärenassoziation von Chondroitinsulfat mit polyvalenten komplexen Kationen.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 792–795, 1957.)

Durch ein polyvalentes Komplexion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ kann man Chondroitinsulfat aus wäßriger Lösung ausfällen. Ein Ion mit höherer Valenz $[Co(OH)_6(Co\,en_2)_3]^{6+}$ fällt nicht allein Chondroitinsulfat, sondern auch Hyaluronat. Durch Zugabe von Neutralsalzen lassen sich die entstehenden unlöslichen Salze wieder in Lösung bringen. Salze mit zweiwertigen Ionen sind wirksamer als solche mit einwertigen. Kalium-Chondroitinsulfat gehört zu den wirkungsvollsten Salzen für die Auflösung der Niederschläge. Diese Ergebnisse sind als Folge zweier Faktoren deutbar: Bindung der Anionen der Neutralsalze an die komplexen Kobalt-Kationen, ferner Bindung der Kationen von Neutralsalzen an die Anionen von Chondroitinsulfat. Die experimentellen Beweise für diese beiden Faktoren werden angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Maybury, R. H. (Univ. of Redlands, Redlands, Cal., USA). **Harnstoffdenaturierung von bestrahltem Ovalbumin.** (J. Phys. Chem. **61**, 140–141, 1957.)

Durch Beobachtung der Änderungen der optischen Drehung wurde die Kinetik der Denaturierung von bestrahltem Ovalbumin verfolgt, das einer wenig intensiven γ-Strahlung ausgesetzt war. Die Denaturierungsgeschwindigkeit der bestrahlten Substanz ist wesentlich größer, als sie mit der nativen beobachtet wurde. Man nimmt an, daß dieser Unterschied auf die Lösung von Wasserstoffbindungen in entsprechenden Gruppen des Proteines unter dem Einfluß der Strahlung zurückzuführen ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Semenza, G. (Physiologisch-chemisches Institut, Zürich, Zürichbergstr. 4, Zürich, Schweiz). **Chromatographie von Desoxyribonukleinsäure auf Calciumphosphat.** (Arkiv för Kemi **11**, 89–96, 1957.)

Desoxyribonukleinsäure und ihre Hydrolyseprodukte wurden in mit Calciumphosphat (Hydroxylapatit) beschickten Säulen chromatographiert. Die Methode wird eingehend diskutiert. Sie eignet sich anscheinend besonders zur milden Trennung der Desoxyribonukleinsäure von Proteinen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Durieux, J. und M. Kaminski (Service de Chimie Microbienne de l'Institut Pasteur, 25, rue du Dr. Roux, Paris [15e], Frankreich). **Trennung der Bestandteile von Ovalbumin durch Elektrophorese in Gelose.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **28**, 1445 bis 1456, 1956.)

Durch Elektrophorese in Gelose gelang die Auftrennung von Ovalbumin in die drei Komponenten A_1, A_2, A_3. Bei diesen sind die Verhältnisse P/N verschieden, ihre immunologische Spezifität dagegen ist gleich. Im ursprünglichen Präparat sind die Anteile der drei Komponenten anders als im kristallisierten Präparat. Kristallisiertes Ovalbumin ist relativ reicher an A_1. Diese Tatsache beruht anscheinend auf der größeren Löslichkeit von A_1 gegenüber A_2 und A_3 in Ammonsulfatlösung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Madsen, N. B. (Dept. of Biol. Chem., Washington Univ., School of Med., St. Louis, Miss., USA). **Die Wechselwirkung von Muskel-Phosphorylase mit p-Chlormercuribenzoat. II. Eine Lichtstreuungsuntersuchung.** (J. Biol. Chem. **223**, 1067–1074, 1956.)

Eine Untersuchung der Lichtstreuung der Phosphorylasen *a* und *b* bestätigte, daß das Molekulargewicht der Substanz *b* nur halb so groß wie das von Phosphorylase *a* ist. Die bei der Addition von p-Chloromercuribenzoat auftretenden Änderungen in der Lichtstreuung entsprechen dem Verhalten des inaktivierten Enzyms, dessen Molekulargewicht nur ¼ der Substanz *a* und die Hälfte der Substanz *b* beträgt. Es wurde festgestellt, daß die Dissoziation der tetrameren Phosphorylase *a* in die monomere Form nach der Kinetik 1. Ordnung und langsamer verläuft als die enzymatische Inhibierung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hansl, N. R. (Univ. of Buffalo, Chronic Disease Res. Inst., Buffalo, N. Y., USA). **Die Subfraktionierung von menschlichem Gammaglobulin durch kontinuierliche Entwicklung eines p_H-Gradienten.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1511, 1957.)

Eine Schnellmethode zur präparativen Fraktionierung von menschlichen Gammaglobulinen auf elektrophoretischem Wege wurde entwickelt. In sehr engem p_H-Bereich, aber mit beträchtlicher Breite, konnte ein gleichmäßiger Gradient durch die Einwirkung eines elektrischen Potentials auf einen schwachen Puffer erzeugt werden. Durch folgendes empirisches System wurde gute Trennung erreicht: Negative Elektrode – Puffer geringer Dichte ($p_H = 3{,}5$) – Puffer hoher Dichte ($p_H = 4{,}5$) – Puffer geringer Dichte ($p_H = 4{,}0$) - positive Elektrode. Das Verfahren wird kurz beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Casassa, E. F. und I. H. Billick (Dept. of Chem., Univ. of Wis., Madison, Wis., USA). **Die Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin. XXI. Polymere Struktur und thermodynamische Wechselwirkungen in alkalischen Gerinnungssystemen, die durch Hexamethylenglykol inhibiert werden.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1376–1382, 1957.)

Messungen der Lichtstreuung, wie auch der Sedimentation, wurden an Lösungen von teilweise polymerisiertem Fibrinogen in NaCl-Glykokoll-Puffer ($p_H = 9{,}5$; $\mu = 0{,}45$) mit Zusatz von Hexamethylenglykol (0,5-molar) zur Unterdrückung der Bildung von Fibringel durchgeführt. Bei einer Thrombinkonzentration von einer Einheit pro cm^3 wurden in 12 Stunden bei 25° etwa 80% des Fibrins (Anfangskonzentration: 4 g/l) in die polymere Form überführt. Die Lichtstreuung der polymeren Fraktion entspricht der theoretisch für zylindrische Stäbchen unbestimmter Länge (wenigstens 5000 Å) berechneten, und das Verhältnis Molekulargewicht/Länge hat etwa den dreifachen Wert als das monomere Fibrinogen, das ebenfalls als stäbchenförmig betrachtet wird. Die thermodynamischen Wechselwirkungen zwischen den gelösten Komponenten wurden aus der Änderung der Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität mit dem Streuwinkel abgeleitet. Die effektive Kraft zwischen monomeren und polymeren Einheiten ist eine Anziehung. Letzteres bedeutet, daß die Anwesenheit monomerer Teilchen in der statistischen Umgebung eines polymeren Moleküls begünstigt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Whitaker, J. R. und B. J. Jandorf (Enzyme Chem. Branch, Chem. Warfare Labs., Army Chem. Center, Bethesda, Md., USA). **Spezifische Reaktionen von Dinitrofluorbenzol mit aktiven Gruppen von Chymotrypsin.** (J. Biol. Chem. **223**, 751–764, 1956.)

Chymotrypsin wird durch Reaktion mit 2,4-Dinitrofluorbenzol inaktiviert. Bei höheren p_H-Werten verläuft die Reaktion schneller und wird spezifischer, um bei $p_H = 10{,}66$ maximale Spezifität zu erreichen. Bei der Behandlung von Chymotrypsin mit 2,4-Dinitrofluorbenzol unter milden Bedingungen entspricht die Abnahme in der enzymatischen Aktivität dem Anteil eines an 2,4-Dinitrofluorbenzol gebundenen Histidinmoleküls und ebenso dem anteilmäßig gleichen Nachlassen im Di-Isopropylphosphorfluoridat-Bindungsvermögen des Enzyms. Es scheint deshalb so, als würden die beiden Substanzen die Chymotrypsinaktivierung durch Reaktion mit der gleichen Gruppe verursachen und daß 1 oder 2 Histidinreste im Chymotrypsin mit dem „aktiven Zentrum" gekoppelt sind. Bei der Dinitrophenylierung von Chymotrypsinogen wird Histidin nicht angegriffen, das entstehende Protein wird im gleichen Maße durch Trypsin aktiviert und erreicht die gleiche spezifische Aktivität wie unbehandeltes Chymotrypsinogen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fraser, R. D. B. und T. P. MacRae (Biochem. Unit, Wool Text. Res. Lab., Commonwealth Sci. and Ind. Res. Org., Melbourne, Australien). **Nachweis von Regelmäßigkeiten in der chemischen Struktur der α-Keratine.** (Nature **179**, 732–733, 1957.)

Durch Behandlung von Lincoln-Wolle mit verschiedenen Substanzen, wie Jodlösung in Äthanol, ferner wäßrigen Lösungen von Osmiumtetroxyd, Bariumazetat, Phosphorwolframsäure, Kupferazetat, Silbernitrat und Quecksilber-II-azetat gelang es in manchen Fällen auf den Röntgendiagrammen charakteristische Reflexe zu erzeugen, die Regelmäßigkeiten in der chemischen Struktur der α-Keratine beweisen. Im Falle der Reaktion mit Hg-II-azetat waren die Veränderungen der Diagramme am ausgeprägtesten, wodurch deutlich eine regelmäßige dreidimensionale Verteilung der chemischen Reaktivität in den Kristalliten angezeigt wird. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Williamson, M. B. und J. M. Passmann (Dept. of Biochem., Stritch School of Medicin and Graduate School, Loyola Univ., Chicago, Ill., USA). **Die Aminosäurenfolge am N-Terminus des Pepsins.** (J. Biol. Chem. **222**, 151–157, 1956.)

Durch schrittweisen Peptidabbau unter Bildung von Phenylthiohydantoinen und Markierung der terminalen Aminosäure eines Proteins mit Dinitrofluorbenzol gelang die Aufklärung der Reihenfolge der Aminosäuren am N-Terminus des Pepsins. Sie lautet: Leu-Gly-Asp-Asp-His-Glu.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cruise, A. J. (4 Raymead Way, Fetcham, Leatherhead, Surrey, England). **Anisotrope Strukturen in menschlichem Elastin.** (Nature **179**, 674 bis 675, 1957.)

Im Verlaufe von Untersuchungen über die plastischen und elastischen Verformungen von Proteinfasern, die unter Verwendung optischer Methoden durchgeführt wurden, wurden Strukturunterschiede zwischen verschiedenen Elastinen festgestellt, die aus menschlichen und Geweben von Ochsen gewonnen waren. Bei den aus der Aorta des Menschen isolierten Präparaten wurden anisotrope Strukturen in den Elastinfasern ermittelt, trotzdem diese gewöhnlich als isotrop betrachtet werden. Das Vorliegen solcher Strukturen, die offensichtlich innerhalb charakteristischer Elastinfasern liegen, läßt vermuten, daß in manchen Geweben Änderungen in der Mucopolysaccharidumgebung um die Fibrillen zu zweiphasigen Elastin-Kollagenstrukturen führen können. Nicht alle Elastinfasern aus der menschlichen Aorta besitzen solche Strukturen, die Doppelbrechung zeigen, aber möglicherweise rührt diese Doppelnatur von irgendeiner Form der Degeneration oder des Abbaues her. Aus dem Untersuchungsmaterial kann noch keine Entscheidung getroffen werden, ob die Doppelbrechung durch einen bestimmten Kollagentypus im Innern des Elastins oder eine biochemische Transformation verursacht wird. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Robert, L., G. Boussier und M. F. Jayle (Serv. de Chimie, Faculté de Médecine, Paris, Frankreich). **Sulfhydrylgruppen des Haptoglobins und seine Kombination mit Hämoglobin.** (Experientia **13**, 111–112, 1957.)

Die freien und maskierten SH-Gruppen in Haptoglobin (Hp), Pferde-Hämoglobin (Hb) und dem Komplex aus beiden Proteinen (Hb-Hp) wurden bestimmt. Hp enthält keine freien SH-Gruppen, aber bis zu 9 solcher Gruppen werden pro Molekül bei der Denaturierung durch Guanidin in Freiheit gesetzt. Der Komplex Hb-Hp reagiert mit der gleichen Anzahl Hg^{2+}-Ionen wie Hb allein, jedoch mit einem Ag^{+}-Ion weniger als das freie Hb. Nur in Gegenwart einer geringen Konzentration an Denaturierungsmittel wird auch noch ein viertes Ag-Ion aufgenommen. Durch Hg^{2+}, Ag^{+} und Cu^{2+}, p-Chloromercuribenzoat und Jod werden weder die Assoziation zwischen Hb und Hp, noch die Peroxydaseaktivität des Komplexes inhibiert. Anscheinend sind an diesen Reaktionen keine SH-Gruppen beteiligt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Champagne, M., A. M. Jung und M. Daune (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Untersuchung einer Mischung aus verschiedenartigen Makromolekülen in verdünnter Lösung.** (J. Chim. Phys. **54**, 149–154, 1957.)

Eine allgemeine Analysenmethode für binäre Mischungen aus stofflich verschiedenen makromolekularen Substanzen, die nicht durch eine kontinuierliche Verteilungsfunktion beschrieben werden können, wird diskutiert. Diese setzt die Kenntnis experimenteller Daten der Sedimentationsgeschwindigkeit, der Lichtstreuung und der Diffusion voraus. Die Anwendung des Verfahrens auf die Untersuchung zweier unreiner Proteine aus dem Rinderserum gestattet die exakte Bestimmung des Molekulargewichts der Hauptkomponente. Die Möglichkeiten für die Untersuchung von Systemen aus noch mehr Komponenten werden aufgezeigt. Mit seiner Hilfe dürfte es möglich sein, zu neuen Erkenntnissen über die Wechselwirkungen zwischen Proteinen in Lösung zu gelangen, wenn man künstliche Mischungen von reinen Proteinen untersucht und dann die Analysenergebnisse und den reellen Wert für jeden einzelnen Mischungspartner vergleicht. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Drake, M. P., J. W. Giffee, D. A. Johnson und V. L. Koenig (Quartermaster Food and Container Inst. for the Armed Forces, Chicago, Ill., USA). **Chemische Einflüsse ionisierender Strahlen auf Proteine. I. Effekt von γ-Strahlung auf den Aminosäurengehalt des Insulin.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1395–1401, 1957.)

Am Beispiele des Insulins wurde die Strahlenempfindlichkeit der Gerüstaminosäuren von Proteinen untersucht mit dem Ziele, die Ursache der unangenehmen Begleiterscheinungen bei der Sterilisierung von Nahrungsmitteln durch ionisierende Strahlen (Veränderung von Aroma und Geruch) aufzuklären. Man setzte deshalb eine 1%ige Lösung von Insulin in basischem (p_H = 8,5) und in saurem Medium (p_H = 3,0) verschieden starken Dosen von γ-Strahlung aus. Dabei erwiesen sich Cystin, Tyrosin, Phenylalanin, Prolin und Histidin als stark strahlenempfindlich. Leucin, Valin, Lysin und Arginin werden bei den höheren Strahlenintensitäten ziemlich weitgehend zerstört. Die N-terminalen Aminosäuren des Insulins, nämlich Glycocol und Phenylalanin werden dabei desaminiert. In den Hydrolysaten des bestrahlten Insulins konnte Cysteinsäure nachgewiesen werden. Bestrahltes Insulin neigt zur Polymerisation.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Saifer, A. und H. Corey (Isaac Albert Res. Inst. and Dept. of Phys. Chem., Jewish Chronic Disease Hosp., Brooklyn, New York, USA). **Untersuchung der elektrophoretischen Beweglichkeit und der Ionenstärke von Proteinen. III. Die Superfraktionierung von menschlichem γ-Globulin (Fraktion II).** (J. Biol. Chem. **222**, 803–814, 1956.)

Normales γ-Globulin des Menschen (Cohn-Fraktion II) besitzt einen isoelektrischen Punkt bei p_H = 6,7 in Puffer der Ionenstärke 0,1, wobei letztere zu 90% auf NaCl zurückgeht. Die elektrophoretische Auftrennung dieser Fraktion in 3 Unterfraktionen in Azetat-NaCl-Puffern von p_H = 5,5 im Ionenstärkenbereich 0,08–0,02 wurde untersucht. Bei der Dialyse gegen destilliertes Wasser (p_H = 7,0) bildeten sich aus der Fraktion II ein lösliches (Pseudoglobulin) und ein unlösliches (Euglobulin) Präparat. Diese erwiesen sich bei der elektrophoretischen Untersuchung jeweils als einheitlich. Das Auftreten mehrerer Fraktionen in Nachbarschaft des isoelektrischen Punktes oder in Puffern mit geringer Ionenstärke wird als experimenteller Beweis für die „Mikroheterogenität" der Proteine angesehen, d. h. für die Existenz von Molekülfamilien mit einander ähnlichen, jedoch nicht identischen Eigenschaften. Diese Erscheinung und weitere Beweismittel hierfür werden diskutiert, weiter wird auf ihre Bedeutung für verschiedene biochemische Probleme, wie z. B. die Antikörperbildung, hingewiesen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Morrison und J. F. Hanlan (Dept. of Chem., Univ. of Alberta, Edmonton, Alberta, USA). **Quellung von Faserproteinen.** (Nature **179**, 528 bis 529, 1957.)

Im Zuge einer allgemeinen Untersuchung der Natur der Quellung von Proteinfasern wurde die Wasserdampfsorption von Keratin, Fibroin und Zellulose verfolgt. Die Gleichungen von Brunauer, Emmett und Teller, sowie die von Harkins-Jura lassen sich auf die unteren bzw. oberen Abschnitte anwenden. Die Autoren vermuten, daß die thermodynamischen Eigenschaften sich aus der Konkurrenz zwischen Adsorption und Quellung ergeben. Es wurden auch einige Hinweise für die Erklärung der bekannten geringen Benetzbarkeit von Keratin im Gegensatz zu Fibroin und Zellulose gefunden. Man vermutet, daß Wasserdampf „Cluster" auf der Wolloberfläche bildet, während dagegen auf Seide und Zellulose ein kontinuierlicher Film entsteht. Es ist durchaus möglich, daß die festgestellten Quellungseigenschaften ganz allgemein für sämtliche festen Proteine und andere natürliche Gele, wie Zellulose, gelten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bendit, E. G. (Wool Text. Res. Labs., Commonwealth Sci. and Ind. Res. Organization, Phys. and Eng. Unit, The Hermitage, 338 Blaxland Road, Ryde, New South Wales, England). **Die α-β-Transformation im Keratin.** (Nature **179**, 535, 1957.)

Bisher findet sich keinerlei Hinweis in der Literatur über eine quantitative Untersuchung der Variation in der Intensität bestimmter Reflexe

während der α-β-Transformation auf Röntgendiagrammen von Keratinen. Im Gegensatz zur bisherigen Anschauung konnte jetzt gezeigt werden, daß die α-β-Transformation schon bei etwa 5% Dehnung einsetzen kann und ihre Geschwindigkeit vom Außenmedium abhängig ist. Wurde eine Probe zunächst bei 20° C in Luft bei einer relativen Feuchtigkeit von 100% zwischen 0 und 40% gestreckt und danach etwa 10 min in Wasser von 50° gebracht, so war nach dieser Relaxationszeit kein wesentlicher Unterschied gegenüber den zuvor beobachteten 5,1 und 9,8 Å-Reflexen festzustellen, während die 4,65 Å-Reflexe stark zunahmen. Dies steht im Widerspruch zur Astbury-Hypothese einer „molekularen" α-β-Transformation, da man bei dieser Hypothese in starkem Maße von der Annahme ausging, daß die Intensitätsvariation der Reflexe bei 5,1 und 4,65 Å ziemlich gleich ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Geddes, A. L. (Eastman Kodak Co., Rochester, USA.). **Die Einwirkung von Trifluoressigsäure auf Zellulose und verwandte Verbindungen.** (J. Polymer Sci. **22**, 31–39, 1956.)

Löst man Zellobiose, Zellulose oder Zellulosemonoazetat in Trifluoressigsäure, so findet, wie das Infrarotspektrum ausweist, gleichzeitig oder anschließend eine Veresterung statt, wobei im Fall der Zellulose vor allem die primären Hydroxylgruppen zu reagieren scheinen. Zellulosetriazetat reagiert dagegen nur spurenweise mit Trifluoressigsäure, selbst wenn man diese 25 Tage bei 25°C einwirken läßt. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

15. Metallforschung

Buhl, O. und C. Schüler (I. Phys. Inst. d. Univ. München). **Feldelektronenmikroskopische Beobachtung der allotropen Umwandlung von Kobalt.** (Z. f. Metallkde. **48**, 116–118, 1957.)

Im Feldelektronenmikroskop mit Impulsfeld wird die Umwandlung von β- zu α-Kobalt an elektrolytisch polierten Spitzen verfolgt. Es wird meist die β-Phase beobachtet, α-Phase wird erst nach sehr häufigem Ausglühen auf 1150° C erhalten.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Winkelmann, A. (Inst. f. Angewandte Physik der Universität Hamburg). **Elektroneninterferenz-Untersuchungen an ausscheidungsfähigen Legierungen in dünner Schicht. I. Das System Aluminium-Silber.** (Z. Metallkde. **47**, 621, 1956.) (6 ¾ S.)

Elektronenstrahluntersuchungen zum Problem der Ausscheidung in dünnen, abgeschreckten Aluminium-Silber-Folien mit 38% Silber ergaben, daß sich dünne Schichten anders verhalten als kompakte Legierungen. Der Übergang des durch Abschrecken entstandenen übersättigten Mischkristalls in den Gleichgewichtszustand geht in dünnen Filmen praktisch sofort vor sich, während kompakte Proben bei Zimmertemperatur noch keine Ausscheidung zeigen. Die Ergebnisse werden diskutiert, und weitere Untersuchungen werden beschrieben, die diese Ergebnisse bestätigen.

II. Das System Aluminium-Kupfer. (Z. Metallkde. **47**, 627, 1956.) (5 S.)

Untersuchungen an aushärtbaren Aluminium-Kupfer-Legierungen haben die Ergebnisse an ausscheidungsfähigen Aluminium-Silber-Legierungen bestätigt, denen zufolge in dünnen Schichten eine große Ausscheidungsgeschwindigkeit auftritt. Der Übergang zwischen dünnen Schichten und kompakten Proben wurde durch Untersuchung an dickeren, durch Kathodenzerstäubung abgetragenen Aluminium-Kupfer-Folien hergestellt. Hierbei wurde beobachtet, daß die Ausscheidungsgeschwindigkeit eine Funktion der Kristallgröße ist, und zwar nimmt die Ausscheidungsgeschwindigkeit mit abnehmender Kristallgröße zu.

F. Peters (Hagen/W.)

Mason, R., (Aluminium Res. Lab., New Kensington, Pennsylvania). **Einflüsse bei der Bildung von anodischen Oxydüberzügen in Schwefelsäure-Elektrolyten.** (J. of Electrochem. Soc. **102**, 671–675, 1955.)

Die Sulfatmenge, die in anodischen Überzügen gefunden wird, welche auf reinen Aluminiumanoden in Schwefelsäure-Elektrolyten gebildet werden, wächst mit der Stromdichte und der Säurekonzentration, verringert sich jedoch mit steigender Temperatur. Chemische Analysen zeigten, daß die Überzüge in der Hauptsache aus Al_2O_3 und SO_3 bestanden und praktisch kein Wasser enthielten.

Die Einflüsse wurden untersucht, welche die Löslichkeit der Überzüge bestimmten, z. B. die Hitzeentwicklung in dem Überzug und die Berührungszeit mit dem Elektrolyten. Rasche Änderungen der Stromstärke und Spannung, welche in den ersten 15 sec nach der Einschaltung des Stromes vor sich gingen, gaben gewisse Anhaltspunkte für den möglichen Mechanismus der Porenbildung.

F. Peters (Hagen/W.)

Krause, R. (Stuttgart-Bad Cannstatt). **Strukturuntersuchungen durch Elektronenbeugung in Industrie und Technik.** (Metall **10**, 723–726, 1956.)

Nach Erläuterung der theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung und Beschreibung von Elektronenbeugungsanlagen werden die Anwendungsgebiete der Elektronenbeugung in kurzer Zusammenfassung gezeigt.

F. Peters (Hagen/W.)

Haeßner, F. (Inst. f. allg. Metallkde. d. Univers. Göttingen). **Zur Ermittlung der Fasertextur von Drähten mit einem Zählrohrgoniometer.** (Z. Metallkde. **47**, 649–651, 1956.)

Mit Hilfe eines Zusatzkopfes, der leicht auf ein für Blechtexturen geeignetes Zählrohrgoniometer (H. Neff, Z. Metallkde. **47**, 646, 1956) aufgesetzt werden kann, lassen sich leicht Fasertexturen von Drähten mit einer Zählrohranordnung untersuchen. An den Registrierkurven der Strukturen eines hartgezogenen und eines rekristallisierten Aluminiumdrahtes wird das Verfahren erläutert und das Ergebnis diskutiert. F. Peters (Hagen/W.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

NEUERSCHEINUNGEN

Physik

Einführung in die Mikrowellenphysik

Von Prof. Dr. **Gerhard Klages** (Mainz)

(*Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64*)

XI, 279 Seiten mit 135 Abb. 1956. Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—.

Temperaturstrahlung

Von Dr. **Werner Pepperhoff** (Duisburg)

(*Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 65*)

XI, 281 Seiten mit 166 Abb. 1956. Brosch. DM 39,50

Physik/Chemie

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

Von Dr. **Werner Brügel** (Ludwigshafen)

(*Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 62*)

2. neubearbeitete Auflage

XII, 404 Seiten mit 166 Abb. 1957. Brosch. DM 49,—, Ganzln. DM 52,—

Physikalische Chemie

Diffusion – Methoden der Messung und Auswertung

Von Prof. Dr. **Wilhelm Jost** (Göttingen)

(*Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 1*)

X, 177 Seiten mit 57 Abb. 1957. Kart. DM 25,—

Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe

Von Dr. **H. Röck** (Trostberg, Obb.)

(*Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 2*)

VIII, 165 Seiten mit 113 Abb. 1957. Kart. DM 25,—

Biochemie

Biochemie der Ernährung

Von Prof. Dr. Dr. **Konrad Lang** (Mainz)

(*Beiträge zur Ernährungswissenschaft, Band 1*)

Etwa XVI, 400 Seiten mit 9 Abb. 1957. Ganzln. etwa DM 40,—

Mathematik

Einführung in die Vektorrechnung

Von Prof. Dr. **Hugo Sirk** (Wien)

Etwa VIII, 128 Seiten mit etwa 60 Abb. 1957. Ganzln. etwa DM 18,—

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

FILED IN STACKS
OCT 1957

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany